

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-352793

(43)Date of publication of application : 19.12.2000

(51)Int.Cl.

G03C 1/79

G03C 1/035

G03C 1/047

G03C 7/407

(21)Application number : 11-164216

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 10.06.1999

(72)Inventor : OCHIAI YOSHIRO
YONEYAMA HIROYUKI

(54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silver halide color photographic sensitive material superior in surface smoothness and gloss and small in occurrence of fog, when pressure is applied, especially when it is scratched, therefore, superior in handling and to provide an image forming method by using it.

SOLUTION: This silver halide photographic sensitive material is provided with at least 3 silver halide emulsion layers each different from each other in color sensitivity and at least one nonphotosensitive layer on a reflective support, and this support is coated with a water-resistant resin and at least one of the water-resistant resin layers between the support and the silver halide emulsion layer is a biaxially oriented polyolefin layer having micropores and the emulsion in this layer contains silver chloride in an amount of ≥ 95 mol% of the total silver halides and at least one of the nonphotosensitive layers has a weight ratio of an oil-soluble fraction to a hydrophilic binder of 0.5-2.0.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-352793

(P2000-352793A)

(43) 公開日 平成12年12月19日 (2000. 12. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 C	1/79	G 0 3 C	2 H 0 1 6
	1/035		C 2 H 0 2 3
			L
	1/047	1/047	
	7/407	7/407	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 47 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-164216

(22) 出願日 平成11年6月10日 (1999. 6. 10)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 落合 美郎

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 米山 博之

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100076439

弁理士 飯田 敏三

Fターム (参考) 2H016 AC00 BB04 BC03 BD00 BK00

2H023 AA00 BA02 BA03 CD13 FA02

FA04 FA06 GA00 GA03

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料および画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 表面の平滑性および光沢性に優れ、かつ感光材料に圧力、特に擦り傷を付けられた時のカブリ発生が少なく、そのためハンドリングに優れたカラー写真感光材料及びこれを用いたカラー画像形成方法を提供する。

【解決手段】 反射支持体上に感色性の異なる少なくとも3層のハロゲン化銀乳剤層及び少なくとも一層の非感光性層とを有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該反射支持体が耐水性樹脂被覆支持体であり、かつ支持体とハロゲン化銀乳剤層の間にある耐水性樹脂層の少なくとも一層が微小空孔を有する2軸延伸ポリオレフィン層であって、更に該ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤は塩化銀含有率95モル%以上のハロゲン化銀粒子からなり、また更に該非感光性層の少なくとも一層は油溶分/親水性バインダー比が重量比で0.5~2.0であるハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 反射支持体上に感色性の異なる少なくとも3層のハロゲン化銀乳剤層及び少なくとも一層の非感光性層とを有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該反射支持体が耐水性樹脂被覆支持体であり、かつ支持体とハロゲン化銀乳剤層の間にある耐水性樹脂層の少なくとも一層が微小空孔を有する2軸延伸ポリオレフィン層であって、更に該ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤は塩化銀含有率95モル%以上のハロゲン化銀粒子からなり、また更に該非感光性層の少なくとも一層は油溶分／親水性バインダー比が重量比で0.50～2.00であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項2】 反射支持体上に感色性の異なる少なくとも3層のハロゲン化銀乳剤層及び少なくとも一層の非感光性層とを有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該反射支持体が耐水性樹脂被覆支持体であり、かつ支持体とハロゲン化銀乳剤層の間にある耐水性樹脂層の少なくとも一層が微小空孔を有する2軸延伸ポリオレフィン層であって、該ポリオレフィン層とハロゲン化銀乳剤層の間に微小空孔を有さないポリオレフィン層が設置され、更に該ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤は塩化銀含有率95モル%以上のハロゲン化銀粒子からなり、また更に該非感光性層の少なくとも一層は油溶分／親水性バインダー比が重量比で0.50～2.00であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項3】 反射支持体上に感色性の異なる少なくとも3層のハロゲン化銀乳剤層及び少なくとも一層の非感光性層とを有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該反射支持体がジカルボン酸とジオールから重縮合によって合成されたポリエステルを50重量%以上含む樹脂に白色顔料を混合分散した組成物を少なくとも乳剤塗布面側に被覆せしめてなるものであり、更に該ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤は塩化銀含有率95モル%以上のハロゲン化銀粒子からなり、また更に該非感光性層の少なくとも一層は油溶分／親水性バインダー比が重量比で0.50～2.00であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項4】 前記非感光性層の少なくとも一層は、支持体から最も離れた乳剤層よりも外側にあることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項5】 前記非感光性層の少なくとも一層の親水性バインダー塗設量が $0.2 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項6】 乳剤層中のハロゲン化銀粒子の平均粒子径において、該粒子径は、支持体から離れるほど大きくないことを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記

載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項7】 反射支持体のポリエステルがポリエチレンテレフタレートを主成分とするポリエステルであることを特徴とする請求項3～6のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項8】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料を画像情報に基づいて変調した光ビームにより走査露光した後、に現像処理する画像形成方法において、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が請求項1～7のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料であることを特徴とするカラー画像形成方法。

【請求項9】 請求項1～7のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料を露光現像処理時間20秒以下で処理することを特徴とするカラー画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カラー写真感光材料とカラー画像形成方法に関するものであり、詳しくは表面の平滑性および光沢性に優れ、かつ感光材料に圧力、特に擦り傷を付けられた時のカブリ発生が少なく、そのためハンドリングに優れたカラー写真感光材料及びカラー画像形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】カラー写真は、色素形成カプラーとハロゲン化銀乳剤を支持体上に有する感光材料を、芳香族第1級アミン系発色現像主薬で現像処理することによって生成する現像主薬の酸化体と、色素形成カプラーとの反応により色素画像を得る方法である。このカラー現像処理の簡易迅速化は、カラー写真業界における非常に強い要求であり、非常に多くの改良が加えられ、数年ごとに新しいより迅速なシステムが開発されてきている。処理の迅速化は、カラー現像、漂白定着、水洗、乾燥それぞれの工程について別々に時間短縮の工夫がなされる必要がある。処理の迅速化の方法として、例えば、国際公開特許WO87-04534号には、写真乳剤として高塩化銀ハロゲン化銀を使用するカラー写真感光材料で迅速処理する方法が開示されており、迅速処理の観点からは、高塩化銀乳剤を用いることが好ましいことが示されている。このような努力により、カラーネガで撮影した画像を、高塩化銀プリント用ハロゲン化銀カラー印画紙に焼き付ける方法が、高画質の画像が簡便に得られる方法として、広く浸透している。近年、ユーザーニーズの多様化により、パノラマサイズ、ハイビジョンサイズ等の様々なサイズのプリントが簡単に得られるようになった。プリントサイズのみならず、プリント材の質感としても平滑性や光沢性を求める声があり、その要求にあった支持体の開発が行われている。欧州特許EP-0507,489号には、耐水性樹脂としてポリエステルを使用することによって、従来一般的に使用されているポリ

オレフィン類に比べ表面の平滑性や光沢性に優れるプリント用支持体が得られることが開示されている。本発明者は、表面の平滑性および光沢性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料、特にカラープリント用印画紙の検討を行った。その結果、耐水性樹脂としてポリエステルを使用することによって、確かに従来一般的に使用されているポリオレフィン類に比べ表面の平滑性や光沢性に優れるプリント用支持体が得られるが、感光材料に圧力が加えられた時、特に、擦り傷が付けられた時にかぶりを生じる欠点を有している。特開平6-289532号には、支持体にポリエステルを使用した感光材料に圧力が加わったり折り曲げられたりした箇所に生じるカブリを感光材料中のカルシウム含量を規定することで低減できることが開示されている。しかし、写真プリント工程時に無理な力が加わって折れ曲がったりすることは実際には少なく、むしろ搬送やハンドリング時に知らず知らずに擦り傷が付いたりしてカブリが生じ高画質を実現できなくなるケースが多い。この点では、本課題を解決するに至る開示ではなく、実用にも供しない。したがって、表面光沢、平滑性を損なうことなく、擦り傷カブリを低減できる技術の開発が望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、表面の平滑性および光沢性に優れ、かつ感光材料に圧力、特に擦り傷を付けられた時のカブリ発生が少なく、そのためハンドリングに優れたカラー写真感光材料及びこれを用いたカラー画像形成方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、以下の手段を用いて、上記課題の有効な解決が図られることを見出した。

(1) 反射支持体上に感色性の異なる少なくとも3層のハロゲン化銀乳剤層及び少なくとも一層の非感光性層とを有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該反射支持体が耐水性樹脂被覆支持体であり、かつ支持体とハロゲン化銀乳剤層の間にある耐水性樹脂層の少なくとも一層が微小空孔を有する2軸延伸ポリオレフィン層であって、更に該ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤は塩化銀含有率95モル%以上のハロゲン化銀粒子からなり、また更に該非感光性層の少なくとも一層は油溶分/親水性バインダー比が重量比で0.50~2.00であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(2) 反射支持体上に感色性の異なる少なくとも3層のハロゲン化銀乳剤層及び少なくとも一層の非感光性層とを有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該反射支持体が耐水性樹脂被覆支持体であり、かつ支持体とハロゲン化銀乳剤層の間にある耐水性樹脂層の少なくとも一層が微小空孔を有する2軸延伸ポリオレフィン層であって、該ポリオレフィン層とハロゲン化銀乳剤層の

間に微小空孔を有さないポリオレフィン層が設置され、更に該ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤は塩化銀含有率95モル%以上のハロゲン化銀粒子からなり、また更に該非感光性層の少なくとも一層は油溶分/親水性バインダー比が重量比で0.50~2.00であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(3) 反射支持体上に感色性の異なる少なくとも3層のハロゲン化銀乳剤層及び少なくとも一層の非感光性層とを有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該反射支持体がジカルボン酸とジオールから重縮合によって合成されたポリエステルを50重量%以上含む樹脂に白色顔料を混合分散した組成物を少なくとも乳剤塗布面側に被覆せしめてなるものであり、更に該ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤は塩化銀含有率95モル%以上のハロゲン化銀粒子からなり、また更に該非感光性層の少なくとも一層は油溶分/親水性バインダー比が重量比で0.50~2.00であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(4) 前記非感光性層の少なくとも一層は、支持体から最も離れた乳剤層よりも外側にあることを特徴とする

(1)~(3)項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(5) 前記非感光性層の少なくとも一層の親水性バインダー塗設量が0.2~2.0g/m²であることを特徴とする

(1)~(4)項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(6) 乳剤層中のハロゲン化銀粒子の平均粒子径において、該粒子径は、支持体から離れるほど大きくないことを特徴とする(1)~(5)項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(7) 反射支持体のポリエステルがポリエチレンテレフタレートの主成分とするポリエステルであることを特徴とする(3)~(6)項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(8) ハロゲン化銀カラー写真感光材料を画像情報に基づいて変調した光ビームにより走査露光した後に現像処理する画像形成方法において、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が(1)~(7)項で特徴づけられるハロゲン化銀カラー写真感光材料であることを特徴とするカラー画像形成方法。

(9) (1)~(7)項のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料を発色現像処理時間20秒以下で処理することを特徴とするカラー画像形成方法。

【0005】

【発明の実施の形態】以下に、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料について、更に詳しく説明する。本発明に係るハロゲン化銀カラー写真感光材料に用いることのできる反射支持体の態様の1つとして以下のものが挙げられる。すなわち、支持体とハロゲン化銀乳剤層の間の耐水性樹脂層の少なくとも一層が微小空孔を有する2

軸延伸ポリオレフィン層である耐水性樹脂被覆反射支持体である。以下詳細に説明する。

【0006】本発明において、ポリオレフィン中に微小空孔を形成させる方法としては、ポリオレフィン中に該ポリマーと親和性の高くない核となる物質を添加後、延伸して核形成物質の周りに空孔を形成させる方法が好ましい。この空孔の核となる物質を空孔誘導物質といい、無機顔料や高分子材料を用いることができるが、高分子材料を用いることが好ましい。該高分子材料としてはコアマトリックスが形成されるポリマーと熔融混合でき、その懸濁液を冷却すると分散した球形粒子を形成できるポリマーがよく、例えば、ポリプロピレンに分散したポリブチレンテレフタレートが挙げられる。空孔誘導物質はコアのマトリックスポリマーに対し、5～50重量%使用するのが好ましい。完成されたシートコアに残留する空孔誘導物質粒子は直径が0.1～10 μ mで、好ましくは球形である。空孔のサイズは縦横の延伸の程度に依存するが、およそ空孔を空ける粒子の断面直径サイズである。

【0007】微小空孔を有するポリオレフィン層はその層に隣接して微小空孔を含まないポリオレフィン層を形成させることができる。微小空孔を有するポリオレフィン層はそれ自身で不透明で乳白色であるが、該微小空孔含有層及び／又は隣接するポリオレフィン層に二酸化チタン、硫酸バリウム、アルミナ、炭酸カルシウム等の白色顔料を添加し白色度を向上させることができる。また、公知の顔料、蛍光増白剤、ポリオレフィン層の物性等を改善するその他の添加剤を加えることもできる。特にポリプロピレンを用いた場合には酸化チタン等の充填密度を上昇させることができ白色度向上の観点から好ましい。これら1層または多層のポリオレフィン層の密度は0.40～1.0g/ccであることが好ましく、0.50～0.70g/ccがより好ましい。

【0008】本発明において好ましい態様として、酸化チタンを含有せず微小空孔を有するポリプロピレンのコア層の両側に、酸化チタンを含有し微小空孔を含有しないポリプロピレン表皮層を有するサンドイッチ構造のユニットが挙げられる。このサンドイッチ構造においてコア層の厚みは好ましくは5～150 μ m、更に好ましくは10～70 μ mであり、表皮層の厚みは1～50 μ m、更に好ましくは3～20 μ mである。また、親水性写真構成層と支持体との密着性改良のため、上記微小空孔を含有するポリオレフィン層と親水性写真構成層との間に親水性写真構成層に隣接して微小空孔を有さないポリオレフィン層を設置するのが好ましい。該微小空孔を有さないポリオレフィン層の厚みは好ましくは0.1から5 μ mである。特に好ましい態様としては、微小空孔を有するポリオレフィン層は主としてポリプロピレンからなり、微小空孔を有さないポリオレフィン層はポリエチレンである事が好ましい。また、微小空孔を有さないポリオレフィン

層はコロナ放電処理することが更に好ましい。

【0009】また支持体の乳剤面の反対側に2軸延伸ポリオレフィンの層を設けることも反射支持体の剛性を高める点から好ましい。この場合裏面のポリオレフィン層の表面はシリカを含有したつや消し仕上げされたポリエチレンまたはポリプロピレンが好ましい。また特開平11-65024号に記載の様に裏面のポリプロピレンを2層以上設置し、第1番目のポリオレフィン上に印刷を施すこともできる。これら裏面のポリオレフィン層の厚みは5～100 μ mが好ましく、更に好ましくは10～70 μ mである。

【0010】本発明において好ましく用いることのできる支持体はポリマー支持体、合成紙支持体、クロス支持体、織ったポリマー繊維支持体、セルロース繊維紙支持体、またはそれらの積層体である。特に好ましくは、特開平6-167771号に記載の原紙pHが5～9の写真銘柄のセルロース繊維紙である。またいろいろな消費者の要求に合わせることができるよう、厚みと剛性を調節することが好ましい。例えばこれらの目的で、縦方向で2800MPa～13000MPaのヤング率及び1400MPa～7000MPaのヤング率を有する紙支持体の両側に、縦方向で690MPa～5520MPaのヤング率及び横方向で690MPa～5520MPaのヤング率を有する2軸延伸シートを有する積層支持体を作り約0.18mm～0.28mmの厚みで150～250ミリニュートンの曲げ剛性を達成することもできる。上述の本発明の支持体の好ましい態様については特開平10-333277号、特開平10-333278号、特開平11-52513号、特開平11-65024号、EP-0880065A1号、EP-0880066A1号、米国特許第5,888,681号、米国特許第5,888,714号及び英国特許第2325749号に記載されている例が挙げられる。

【0011】本発明に係るハロゲン化銀カラー写真感光材料に用いることのできる反射支持体の別の好ましい形態を以下に説明する。

【0012】本発明における反射支持体は、ポリエステルを50重量%以上含む樹脂に白色顔料を混合分散した組成物を、基体（好ましくは原紙）の少なくとも乳剤塗布側表面に被覆せしめてなる反射支持体である。このポリエステルは、ジカルボン酸とジオールから重縮合によって合成されたポリエステルであって、好ましいジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。好ましいジオールとしては、エチレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、ブタンジオール、ヘキシレングリコール、ビスフェノールAエチレンオキシド付加物（2,2-ビス（4-（2-ヒドロキシエチルオキシ）フェニル）プロパン）、1,4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン等が挙げられる。

【0013】本発明の場合、これらジカルボン酸の単独あるいは混合物と、ジオールの単独あるいは混合物とを重縮合して得られる種々のポリエステルを使用することができる。中でもジカルボン酸の少なくとも一種はテレフタル酸であることが好ましい。またジカルボン酸成分が、テレフタル酸とイソフタル酸の混合物（モル比率9：1～2：8）、あるいはテレフタル酸とナフタレンジカルボン酸の混合物（モル比率9：1～2：8）も好ましく用いられる。またジオールとしては、エチレングリコールまたはエチレングリコールを含む混合ジオールを用いることが好ましい。これらの重合体の分子量は30,000～50,000であることが好ましい。

【0014】またこれらの異なる組成のポリエステルを複数種混合して使用することも好ましく行なわれる。更にこれらポリエステルと他の樹脂との混合物も好ましく使用できる。この混合される他の樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン類、ポリエチレングリコール、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン等のポリエーテル類、ポリエステル系ポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリカーボネート、ポリスチレン等、270～350℃で押し出し可能な樹脂であれば広く選ぶことができる。これらブレンドされる樹脂は1種類であってもよく、2種類以上であってもよい。例えばポリエチレンテレフタレート90重量%に6重量%のポリエチレンと4重量%のポリプロピレンを混合することなどができる。ポリエステルと他の樹脂との混合比は混合する樹脂の種類によって異なるが、ポリオレフィン類だと重量比でポリエステル／他の樹脂＝100／0～80／20が適当である。この範囲を越えると混合樹脂の物性が急激に低下する。ポリオレフィン以外の樹脂の場合、重量比でポリエステル／他の樹脂＝100／0～50／50の範囲で混合することができる。ポリエステルが50重量%未満の場合は、本発明の効果が十分に得られなくなる。

【0015】本発明の反射支持体のポリエステルに混合分散する白色顔料としては酸化チタン、硫酸バリウム、リトポン、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、酸化珪素、三酸化アンチモン、磷酸チタニウム、酸化亜鉛、鉛白、酸化ジルコニウム等の無機顔料やポリスチレン、スチレンービニルベンゼン共重合体等の有機微粉末等を挙げることができる。これらの顔料の中でも、二酸化チタンの使用が特に効果的である。二酸化チタンは、ルチル型およびアナターゼ型のいずれでも良く、また、サルフェート法、クロライド法のいずれの方法で製造されたものであっても良い。具体的商品名としてはチタン工業のKA-10、KA-20、石原産業製A-220等が挙げられる。

【0016】用いる白色顔料の平均粒径は0.1～0.8μmが好ましい。0.1μm未満だと樹脂に均一に混合分散するのが困難であり好ましくない。0.8μmを

越えると十分な白色度が得られない他、被覆面に突起を生じ画質に悪影響する。上記ポリエステルに対する白色顔料の混合比率は重量比で98／2～30／70（ポリエステル／白色顔料）、好ましくは95／5～50／50、特に好ましくは90／10～60／40である。白色顔料が2重量%未満では白色度に対する寄与が不十分であり、70重量%を越える場合には写真印画紙用支持体としたときの表面の平滑性が不十分であり、光沢度に優れた写真印画紙用支持体を得ることができない。尚、上記ポリエステルと白色顔料との混合は、高級脂肪酸の金属塩、高級脂肪酸エチル、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸等の分散助剤と共に2本ロール、3本ロール、ニーダー、バンバリーミキサー等の混練機で樹脂中に練りこまれる。樹脂層中には酸化防止剤を含有させることもでき、含有量としては樹脂に対し50～1,000ppmの範囲で添加できる。

【0017】本発明の反射支持体の、基体の乳剤塗布面側に被覆するポリエステル・白色顔料組成物の厚みは5～100μmであり、5～80μmが好ましく、より好ましくは10～50μmである。100μmより厚くなると樹脂の脆さが強調されてわれを生じる等物性上の問題が出てくる。5μmより薄くなると、被覆の本来の目的である防水性が損なわれるほか、白色度と表面平滑性を同時に満足することができなくなり、物性的にも柔らかくなりすぎて好ましくない。基体の乳剤塗布面側でない面に被覆する、樹脂または樹脂組成物の厚みは5～100μmが好ましく、より好ましくは10～50μmであるこの範囲を越えて厚くなると樹脂の脆さが強調されてわれを生じる等物性上の問題が出てくる。この範囲を下回ると被覆の本来の目的である防水性が損なわれるほか物性的にも柔らかくなりすぎて好ましくない。基体の乳剤塗布面側被覆層及び裏面層の被覆方法としては、溶融押し出しラミネーション法等が挙げられる。

【0018】本発明の反射支持体に使用される基体は、写真印画紙に一般的に用いられる材料から選ばれる。すなわち、針葉樹、広葉樹等から選ばれる天然パルプや、合成パルプを主原料に、必要に応じ、クレー、タルク、炭酸カルシウム、尿素樹脂微粒子等の填料、ロジン、アルキルケテンダイマー、高級脂肪酸、エポキシ化脂肪酸アミド、パラフィンワックス、アルケニルコハク酸等のサイズ剤、澱粉、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン、ポリアクリルアミド等の紙力増強剤、硫酸バンド、カチオン性ポリマー等の定着剤等を添加したものが用いられる。本発明において反射支持体に使用される基体としては、上記の天然パルプや合成パルプを主原料とした原紙が好ましい。基体の種類及び厚さは特に限定されるものではないが、秤量としては、50g／m²～250g／m²が望ましい。基体は平滑性及び平面性を付与する目的で、マシンカレンダー及びスパーカレンダー等で熱及び圧力を加えて表面処理することが好ましい。

【0019】この「平滑性」は、支持体の表面粗さを尺度として表される。本発明の支持体の表面粗さについて述べる。表面粗さとしては、中心線平均表面粗さをこの尺度として用いる。中心線平均表面粗さとしては、次の用に定義される。粗さ局面から、その中心面上に面積SMの部分を抜き取り、この抜き取り部分の中心線上に直*

$$S R a = \frac{1}{S M} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} |f(X, Y)| dX \cdot dY$$

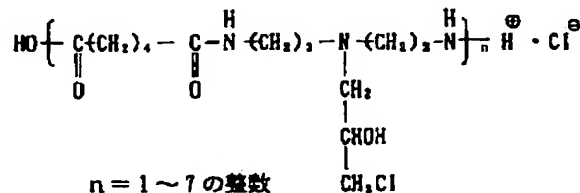
但し、

$$L_x, L_y = S M$$

$$Z = f(X, Y)$$

【0021】中心線平均表面粗さ及び中心線からの突起の高さの値は、例えば（株）小坂研究所製、三次元表面粗さ測定機（SE-30H）を用い、直径4μmのダイヤモンド針でカットオフ値0.8mm、水平方向の拡大倍率20倍、高さ方向の拡大倍率2000倍で、5mm²の面積を測定して求めることができる。又、この時の測定針の送り早さは0.5mm/秒程度が好ましい。この測定によって得られる値が0.15μm以下の支持体が好ましく、0.10μm以下が更に好ましい。このような表面粗さ（平滑性）を持つ支持体を用いることによって、平滑性の優れた表面を持つカラープリントが得られる。

【0022】基体上記ポリエステル・白色顔料の混合組成物を被覆するに際しては、基体表面を予めコロナ放※
一般式〔U〕



【0025】一般式〔U〕で示される化合物の塗設量は好ましくは0.1mg/m²以上、更に好ましくは1mg/m²以上、最も好ましくは3mg/m²以上であり、多いほど密着力を強化せしめることができるが過度に用いるコストの面で不利である。また該下塗り液の樹脂表面への塗布適性を向上させるためにメタノール等のアルコール類を添加することが好ましい。この場合アルコール類の割合は、好ましくは20重量%以上であり、更に好ましくは40重量%以上であり、最も好ましくは60重量%以上である。また、更に塗布適性を向上させる為にアニオン性、カチオン性、両性、ノニオン系、フッ化炭素系、有機珪素系等、各種界面活性剤を用いることが好ましい。

【0026】また良好な下塗り塗布面上を得るためにゼラチン等の水溶性高分子を添加することが好ましい。液のpHは一般式〔U〕の化合物の安定性を考えるとpH

* 交座標軸、X軸、Y軸を置き、中心線に直交する軸をZ軸と置いた時に、次の式で与えられる値を中心線平均表面粗さ（S Ra）と定義し、μm単位で表す。

【0020】

【数1】

※電処理、火炎処理や下塗りする等の前処理をすることが好ましい。

【0023】ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルを用いると写真乳剤との密着性がポリエチレンの場合に比べ弱く、そのため基体にポリエステルの溶融押し出しラミネート後、ポリエステル表面をコロナ放電処理し、親水性コロイド層を塗設することが好ましい。また、ポリエステルの主成分とする熱可塑性樹脂表面に下記一般式〔U〕で示される化合物を含む下塗り液を塗設することも好ましい。

【0024】

【化1】

4 ~ pH 11 が好ましく、更に好ましくは、pH 5 ~ pH 10 である。上記下塗り液を塗布する前に、熱可塑性樹脂表面を表面処理することが好ましい。表面処理としては、コロナ放電処理、火炎処理、プラズマ処理等を用いることができる。該下塗り液を塗布するにあたっては、グラビアコーター、バーコーター、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ドクターコート法やエクストルージョンコート法等、一般によく知られた塗布方法により塗布することができる。塗布の乾燥速度は30℃~100℃が好ましく、更に好ましくは50℃~100℃、最も好ましくは70℃~100℃で上限は樹脂の耐熱性から、また下限は生産効率から決まる。

【0027】本発明に係るハロゲン化銀カラー写真感光材料には親水性バインダーとしてゼラチンを用いるが、

必要に応じて他のゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマー、ゼラチン以外の蛋白質、糖誘導体、セルロース誘導体、単一あるいは共重合体のごとき合成親水性高分子物質等の親水性コロイドもゼラチンと併せて用いることができる。本発明に係るハロゲン化銀カラー写真感光材料に用いられるゼラチンは、石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチンのいずれでもよく、また牛骨、牛皮、豚皮などのいずれを原料として製造されたゼラチンでもよいが、好ましくは牛骨、豚皮を原料とした石灰処理ゼラチンである。

【0028】本発明において、支持体よりハロゲン化銀乳剤層を塗設した側にある支持体から最も離れた親水性コロイド層までの感光性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層中に含有される親水性バインダーの総量は、 7.4 g/m^2 以下 3.0 g/m^2 以上が好ましく、更に好ましくは 6.0 g/m^2 以下 3.5 g/m^2 以上、最も好ましくは 5.5 g/m^2 以下 4.0 g/m^2 以上である。親水性バインダー量が本発明の範囲よりも多いと発色現象処理の迅速性を損なう、ブリックス褪色の悪化、水洗処理工程の迅速処理性を損なう、などにより好ましくない。

【0029】本発明において支持体から最も離れたハロゲン化銀乳剤層とは、その層に含まれるハロゲン化銀乳剤が現像されてカプラーとの反応により色素形成に実質的に寄与することが可能なハロゲン化銀乳剤を含有する層を指す。従って、実質的に感度を持たない微粒子乳剤やコロイド銀のみが含有されカプラーを含有しない層は該当しない。

【0030】本発明において支持体から最も離れたイエローカプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層における
[親水性バインダー量/ハロゲン化銀厚] 比は1.5以上1.5以下である。以後、本発明においてこの比率を
[B/AgX] 比と言う。ここで親水性バインダー量とは該ハロゲン化銀乳剤層の 1 m^2 あたりの親水性バインダー量(g/m^2)を言う。親水性バインダー量を比重で除すると厚さを表し、本発明の親水性バインダー量とは厚さに比例した量であることがわかる。

【0031】一方、ハロゲン化銀乳剤厚とは該ハロゲン化銀乳剤層中において支持体と垂直方向にハロゲン化銀乳剤粒子の占める厚さ(μm)を言う。本発明においてはハロゲン化銀乳剤層が理想的に塗布されているとして、立方体粒子の場合には立方体の辺長(μm)を、平板状粒子の場合には主平面に垂直方向の厚さ(μm)をハロゲン化銀乳剤厚とする。また、異なるサイズのハロゲン化銀乳剤粒子が混合して使用される場合においては、それぞれの粒子の重量平均をハロゲン化銀乳剤厚とする。例えば、厚さA(μm)のハロゲン化銀乳剤粒子が塗布重量 $Xa(\text{g/m}^2)$ 、厚さB(μm)のハロゲン化銀乳剤粒子の塗布重量が $Xb(\text{g/m}^2)$ 、厚さC(μm)のハロゲン化銀乳剤粒子の塗布重量が $Xc\cdots$ とす

るとこれらの混合使用時のハロゲン化銀乳剤厚(AgX)は、 $AgX = A \cdot Xa / (Xa + Xb + Xc + \cdots) + B \cdot Xb / (Xa + Xb + Xc + \cdots) + C \cdot Xc / (Xa + Xb + Xc + \cdots) + \cdots$ で定義される。

【0032】本発明における[B/AgX]比は上記定義より明らかなように、値が大きいと乳剤層中における乳剤厚が相対的に小さくなることを表す。本発明においては圧力かぶり筋の抑制および処理混色低減の点から

[B/AgX]比は1.5以上1.5以下であり、好ましくは2.0以上1.2以下であり、最も好ましくは5.0以上1.0以下である。

【0033】本発明においてイエローカプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層は支持体上のいずれの位置に配置されてもかまわないが、マゼンタカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層またはシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層よりも支持体から離れた位置に塗設されていることが好ましい。また、発色現象促進、脱銀促進、増感色素による残色の低減の観点からは、イエローカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層より、支持体から最も離れた位置に塗設されていることが好ましい。更に、Blix退色の低減の観点からはシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層の中央の層が好ましく、光退色の低減の観点からはシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は最下層が好ましい。また、イエロー、マゼンタおよびシアンのそれぞれの発色性層は2層または3層からなってもよい。例えば、特開平4-75055号、同9-114035号、同10-246940号、米国特許第5,576,159号等に記載のように、ハロゲン化銀乳剤を含有しないカプラー層をハロゲン化銀乳剤層に隣接して設け、発色層とすることも好ましい。

【0034】イエローカプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層は好ましくはハロゲン化銀乳剤層よりも支持体から最も離れて塗設されるが、該イエローカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層において、親水性バインダー量は好ましくは 1.35 g/m^2 以下、更に好ましくは 1.25 g/m^2 以下、最も好ましくは 1.20 g/m^2 以下 0.60 g/m^2 以上である。また、ハロゲン化銀乳剤厚は立方体粒子を用いる場合の辺長は、好ましくは $0.80\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.75\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $0.70\mu\text{m}$ 以下 $0.30\mu\text{m}$ 以上であり、平板状粒子を用いる場合の辺長は、好ましくは $0.40\mu\text{m}$ 以下 $0.02\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.30\mu\text{m}$ 以下が好ましく、更に好ましくは $0.20\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $0.15\mu\text{m}$ 以下 $0.05\mu\text{m}$ 以上である。平板状粒子のアスペクト比は2~20が好ましく、更に好ましくは3~15である。また、ハロゲン化銀乳剤は感度や階調その他の写真性能を制御するためには大きさや形状の異なるものを混合して使用することが好ましい。

【0035】本発明において、ハロゲン化銀乳剤の塗布

量は 0.60 g/m^2 以下 0.10 g/m^2 以上が好ましく、更に好ましくは 0.55 g/m^2 以下 0.20 g/m^2 以上、最も好ましくは 0.50 g/m^2 以下 0.25 g/m^2 以上である。

【0036】シアン発色性層およびマゼンタ発色性層に対して立方体のハロゲン化銀乳剤粒子を用いる場合、その辺長は好ましくは 0.50μ 以下、更に好ましくは 0.40μ 以下 0.10μ 以上である。

【0037】本発明において、写真層構成の膜厚とは、支持体よりも上層の写真層構成の処理前の厚さを表す。具体的には以下のいずれかの方法により求めることができる。まず第一には、ハロゲン化銀カラー写真感光材料を支持体に対して垂直に切断し、その切断面を顕微鏡で観察することで求められる。第二の方法としては、写真層構成中の各成分の塗設量(g/m^2)と比重から膜厚を計算する方法である。例えば、写真用に使われる代表的なゼラチンの比重は 1.34 g/cc 、塩化銀の比重は 5.59 g/cc であり、その他の親油的添加剤についても塗布前に測定しておくことで、第二の方法で膜厚を算出することができる。

【0038】本発明において、写真層構成の好ましい膜厚は、 9.0μ 以下であり、更に好ましくは 8.0μ 以下、最も好ましくは 7.0μ 以下 3.5μ 以上である。

【0039】本発明において写真層構成中の油溶分とは、処理後に感光材料中に残存する親油性成分である。具体的には高沸点有機溶媒、カプラー、混色防止剤、紫外線吸収剤、親油性添加剤、親油性ポリマーないしはポリマーラテックス、マット剤、すべり剤等であり、通常、親油性微粒子として写真層構成に添加されているものである。従って水溶性染料、硬膜剤、水溶性添加剤、ハロゲン化銀乳剤などは油溶分には該当しない。また通常、親油性微粒子を調製する際に界面活性剤が用いられるが、本発明においては界面活性剤は油溶分としては扱わない。本発明において好ましい油溶分の総量は 4.5 g/m^2 以下 2.0 g/m^2 以上であり、好ましくは 4.0 g/m^2 以下 2.5 g/m^2 以上、最も好ましくは 3.8 g/m^2 以下 3.0 g/m^2 以上である。

【0040】本発明において、非感光性層とはハロゲン化銀乳剤層以外のすべての層であり、保護層、混色防止層などが含まれる。非感光性層の少なくとも一層は、親水性バインダー量に対する油溶分量の比率が重量比で 0.50 以上 2.00 以下であり、好ましくは 0.70 以上 1.80 以下、更に好ましくは 0.90 以上 1.60 以下である。

【0041】本発明の油溶分／親水性バインダー比率を有する非感光性層は、どの位置に塗設しても構わないが、支持体から最も離れたハロゲン化銀乳剤層よりも外側に塗設することが好ましく、支持体から最も離れたハロゲン化銀乳剤層よりも外側に隣接して塗設することが最も好ましい。ここで外側とは、支持体から離れた方向

をいう。また、その他の構成層中の油溶分／親水性バインダー比率は、任意に設定できるが、保護層以外の写真層構成層における好ましい比率は 0.05 以上 1.50 以下、さらに好ましくは 0.10 以上 1.40 以下、最も好ましくは 0.20 以上 1.30 である。各層の比率を最適化することで膜強度、カーン特性などを調節することができる。

【0042】本発明において、非感光性層の少なくとも一層の親水性バインダー塗設量は、任意に設定できるが、好ましくは 0.2 g/m^2 以上 2.0 g/m^2 であり、さらに好ましくは 0.6 g/m^2 以上 1.3 g/m^2 である。

【0043】本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤中のハロゲン化銀粒子は、好ましくは実質的に $\{100\}$ 面を持つ立方体または14面体の結晶粒子（これらは粒子頂点が丸みを帯び、さらに高次の面を有していてもよい）または8面体の結晶粒子、または全投影面積の 50% 以上が $\{100\}$ 面または $\{111\}$ 面からなるアスペクト比2以上の平板状粒子が好ましい。アスペクト比とは、投影面積に相当する円の直径を粒子の厚さで割った値である。本発明では、立方体または $\{100\}$ 面を主平面とする平板状粒子または $\{111\}$ 面を主平面とする平板状粒子が好ましく適用される。さらに、 $\{100\}$ 平板状粒子では、隣接辺比が10以下の平板状粒子が好ましい。この隣接辺比とは、隣接する2辺の大きい方の辺を小さい方の辺で割った値である。隣接辺比は、1に近いほど、主平面が正方形に近づく。

【0044】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤は、塩化銀含有率 $95\text{ mol}\%$ 以上の塩化銀、塩臭化銀、塩沃化銀、または塩沃臭化銀である。塩化銀含有率は $95\sim 99.9\text{ mol}\%$ が好ましく、更に好ましくは $98\sim 99.9\text{ mol}\%$ である。沃化銀含有率は、好ましくは $0.01\sim 1\text{ mol}\%$ であり、更に好ましくは $0.1\sim 0.5\text{ mol}\%$ である。また、臭化銀含有率は、好ましくは $0.05\sim 5\text{ mol}\%$ 、更に好ましくは $0.1\sim 2\text{ mol}\%$ である。

【0045】主平面が $\{100\}$ 面または $\{111\}$ 面である平板状粒子を用いると、本発明の $[B/AgX]$ 比を大きくすることができ、発色現象の迅速化や処理混色低減の点で好ましい。主平面が $\{100\}$ 面または $\{111\}$ 面である平板状高塩化銀乳剤粒子については、特開平6-138619号、米国特許第4,399,215号、同5,061,617号、や米国特許第5,320,938号、同5,264,337号、同5,292,632号、同5,314,798号、同5,413,904号、WO94/22051号等に開示されている方法にて調製することができる。

【0046】このハロゲン化銀粒子の平均粒子径（本発明においては平均粒子サイズとも称す）は、好ましくは $0.2\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ である。その分布状態は単分散であるほど好ましい。単分散乳剤とは、ハロゲン化銀粒子の粒径に関する変動係数($S/\text{平均}r$)が、 0.25 以下、

好ましくは0.15以下の粒径分布を有する乳剤である。ここで平均 \bar{r} は平均粒径、 S は粒径に関する標準偏差である。すなわち、個々の乳剤粒子の粒径が r_i であり、その数 n_i であるとき、平均粒径 \bar{r} は、

【0047】

【数2】

$$\bar{r} = \frac{\sum n_i \cdot r_i}{\sum n_i}$$

【0048】で定義され、その標準偏差 S は、

【0049】

【数3】

$$S = \sqrt{\frac{\sum (\bar{r} - r_i)^2 \cdot n_i}{\sum n_i}}$$

【0050】と定義される。本発明でいう個々の粒子径とは、立方体、平板等の粒子の形にかかわらず、ハロゲン化銀乳剤をT.H.James 著「The Theory of the Photographic Process」第3版、36～43頁、マクミラン社発行（1966年）に記載されているような当業界でよく知られた方法（通常は電子顕微鏡撮影）で微小撮影した場合に投影された面積に相当した投影面積相当直径である。ここでハロゲン化銀粒子の投影面積相当直径とは上述の著書に示されているようにハロゲン化銀粒子の投影面積と等しい円の直径で定義される。

【0051】本発明で用いられるハロゲン化銀乳剤層中のハロゲン化銀乳剤粒子の平均粒子径は、支持体から離れる順にしたがい、大きくならないことが好ましい。即ち、ある乳剤層中粒子の平均粒子径は、最も近く内側（支持体側）にある乳剤層中粒子の平均径と同等、またはそれ以下になっていることが好ましい。ここでいう同等とは、この2つの平均粒子径の比が0.95～1.05（±5%以内）、さらに好ましくは±2%以内であることを指す。

【0052】本発明において、ハロゲン化銀粒子には、臭化銀富有相を付与することが好ましい。臭化銀富有相は、粒子頂点近傍に以下の過程を通じて形成させることができる。まずは、ホストハロゲン化銀粒子に対し、臭素イオン、もしくは臭化銀微粒子を供給してホストハロゲン化銀粒子の表面により臭化銀に富んだ新しいハロゲン化銀相を析出させる。この過程は、臭素イオンによる過程は、ホストハロゲン化銀粒子表面のハロゲンイオンとの交換反応により、いわゆる「ハロゲンコンバージョン」と呼ばれる過程で進行する。もう一方の臭化銀微粒子による過程は、ホストハロゲン化銀粒子と、臭化銀微粒子との間におけるより安定な組成の結晶を作ろうとする「再結晶化」と呼ばれる反応により進行し、コンバージョン反応とは分けて考えられる内容のものである。このような再結晶化の反応においては反応の推進力はエントロピーの増大であり、オストワルド熟成とは全く異なる

った反応である。このことは、例えば、H.C.Yutzy著「Journal of American Chemical Society」59916頁（1937）などに記載がある。これらのような全く異なった2種の反応でありながら、どちらの反応もホスト粒子の頂点近傍をより臭化銀に富んだ新しい相の形成場所として選択するのは驚くべきことであるが、よく知られた現象である。

【0053】本発明のハロゲン化銀平板粒子はイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層いずれの乳剤層でも使用することができるが、イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層およびマゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に使用するのが好ましく、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層で使用するのが最も好ましい。

【0054】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤は、乳剤粒子形成もしくは物理熟成の過程において、種々の多価金属イオン不純物を導入することができる。使用する化合物の例としては、鉄、イリジウム、ルテニウム、オスミウム、レニウム、ロジウム、カドミウム、亜鉛、鉛、銅、タリウム等の周期律表第VIII族金属の塩、もしくは錯塩を併用して用いることができる。本発明においては、少なくとも4つのシアノ配位子を有する鉄、ルテニウム、オスミウム、レニウム等の金属化合物が高照度感度を更に高め、潜像増感も抑制する点で、特に好ましい。これらの化合物の添加量は目的に応じて広範囲にわたるが、ハロゲン化銀1モルに対して $10^{-3} \sim 10^{-2}$ モルが好ましい。これらの金属イオンについて更に詳細に説明するが、これらに限定されるものではない。

【0055】イリジウムイオン含有化合物は、3価または4価の塩または錯塩で、錯塩が好ましい。例えば、塩化第1イリジウム（III）、臭化第1イリジウム（III）、塩化第2イリジウム（IV）、ヘキサクロロイリジウム（III）酸ナトリウム、ヘキサクロロイリジウム（IV）酸カリウム、ヘキサアンミンイリジウム（IV）塩、トリオキザラトイリジウム（III）塩、トリオキザラトイリジウム（IV）塩、等のハロゲン、アミン類、オキザラト錯塩類が好ましい。白金イオン含有化合物は、2価または4価の塩または錯塩で、錯塩が好ましい。例えば、塩化白金（IV）、ヘキサクロロプラチナム（IV）酸カリウム、テトラクロロプラチナム（II）酸、テトラブロモプラチナム（II）酸、テトラキス（チオシアナト）プラチナム（IV）酸ナトリウム、ヘキサアンミンプラチナム（IV）クロライド等が用いられる。

【0056】パラジウムイオン含有化合物は、通常2価または4価の塩または錯塩で、特に錯塩が好ましい。例えば、テトラクロロパラジウム（II）酸ナトリウム、テトラクロロパラジウム（IV）酸ナトリウム、ヘキサクロロパラジウム（IV）酸カリウム、テトラアンミンパラジ

10

20

30

40

50

ウム(II)クロライド、テトラシアノパラジウム(II)酸カリウム等が用いられる。ニッケルイオン含有化合物は、例えば、塩化ニッケル、臭化ニッケル、テトラクロロニッケル(II)酸カリウム、ヘキサアンミンニッケル(II)クロライド、テトラシアノニッケル(II)酸ナトリウム等が用いられる。

【0057】ロジウムイオン含有化合物は通常3価の塩または錯塩が好ましい。例えばヘキサクロロロジウム酸カリウム、ヘキサプロモロジウム酸ナトリウム、ヘキサクロロロジウム酸アンモニウム等が用いられる。鉄イオン含有化合物は、2価または3価の鉄イオン含有化合物で、好ましくは用いられる濃度範囲で水溶性をもつ鉄塩または鉄錯塩である。特に好ましくは、ハロゲン化銀粒子に含有させやすい鉄錯塩である。例えば塩化第一鉄、塩化第二鉄、水酸化第一鉄、水酸化第二鉄、チオシアン化第一鉄、チオシアン化第二鉄、ヘキサシアノ鉄(II)錯塩、ヘキサシアノ鉄(III)錯塩、チオシアン酸第一鉄錯塩やチオシアン酸第二鉄錯塩などがある。また、欧州特許第336、426A号に記載されているような少なくとも4つのシアン配位子を有する6配位金属錯体も好ましく用いられる。

【0058】上記の金属イオン提供化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に、分散媒になるゼラチン水溶液中、ハロゲン化物水溶液中、銀塩水溶液中、またはその他の水溶液中、あるいは予め金属イオンを含有せしめたハロゲン化銀微粒子の形で添加しこの微粒子を溶解させる、等の手段によって本発明のハロゲン化銀粒子に含有せしめることができる。また、本発明で用いられる金属イオンを該粒子中に含有せしめるには、粒子形成前、粒子形成中、粒子形成直後のいずれかで行うことができる。これは、金属イオンを粒子のどの位置に含有させるかによって変えることができる。

【0059】本発明におけるハロゲン化銀乳剤の調製工程は、一般によく知られているように、水溶性銀塩と水溶性ハロゲン化物の反応によるハロゲン化銀粒子形成工程、脱塩工程、及び化学熟成工程よりなる。

【0060】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤は、通常化学増感を施される。化学増感法については、不安定硫黄化合物の添加に代表される硫黄増感、金増感に代表される貴金属増感、あるいは還元増感等を単独もしくは併用して用いることができる。化学増感に用いられる化合物については、特開昭62-215272号の第18頁右下欄から第22頁右上欄に記載のものが好ましく用いられる。

【0061】本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、当業界に知られる金増感を施したものであることが好ましい。金増感を施すことにより、レーザー光等によって走査露光したときの写真性能の変動を更に小さくすることができるからである。金増感を施すには、塩化金酸もしくはその塩、チオシアン酸金類あるいはチオ硫酸金類

等の化合物を用いることができる。これらの化合物の添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルである。

【0062】本発明においては、金増感を他の増感法、例えば硫黄増感、セレン増感、テルル増感、還元増感あるいは金化合物以外を用いた貴金属増感等と組み合わせてもよい。

【0063】本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤には、乳剤のあるいは感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちアゾール類、例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、プロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアイジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類(特に、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールなど)、メルカプトピリミジン類、メルカプトトリアジン類など；例えばオキサドリンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、例えばトリアザインデン類、テトラアザインデン類(特に4-ヒドロキシ置換(1, 3, 3a, 7)テトラアザインデン)ペンタアザインデン類；ベンゼンチオスルホン酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸アミドなどのようなかぶり防止剤または安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。特に好ましいのは、メルカプトテトラゾール類である。これは、かぶり防止、安定化以外に高照度感度を更に高める働きがあり好ましい。

【0064】本発明に係る感光材料には、画像にシャープネス等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許第337、490A2号の第27～76頁に記載の、処理により脱色可能な染料(中でもオキソノール系染料)を該感光材料の680nmにおける光学反射濃度が0.70以上になるように添加したり、支持体の耐水性樹脂層中に2～4価のアルコール類(例えばトリメチロールエタン)等で表面処理された酸化チタンを12重量%以上(より好ましくは14重量%以上)含有させるのが好ましい。

【0065】本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、その他従来公知の写真用素材や添加剤を使用できる。

【0066】本発明において写真有用化合物をハロゲン化銀感光材料に導入するには、後述する高沸点有機溶媒を用いる水中油滴分散方法やラテックス分散方法など公知の分散方法を用いることができる。水中油滴分散方法においてはシアンカプラーやその他写真有用化合物を高沸点有機溶媒中に溶解させ、親水性コロイド中、好ま

10

20

30

40

50

しくはゼラチン水溶液中に、界面活性剤等の分散剤と共に、超音波、コロイドミル、ホモジナイザー、マントンゴーリン、高速ディゾルバー等の公知の装置により、微粒子状に乳化分散することができる。また、カプラーや写真有用物質を溶解する際に、更に補助溶媒を用いることができる。ここで言う補助溶媒とは、乳化分散時に有効な有機溶媒で、塗布時の乾燥工程後には実質上感光材料から除去されているものを言い、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチルのごとき低級アルコールのアセテート、プロピオン酸エチル、sec-ブチルアルコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、 β -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート、メチルカルビトールアセテート、メチルカルビトールプロピオネートやシクロヘキサン等が挙げられる。

【0067】更には必要に応じ、水と完全に混和する有機溶媒、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、アセトン、テトラヒドロフランやジメチルホルムアミド等を一部併用することができる。またこれらの有機溶媒は2種以上を組合わせて用いることもできる。また、乳化分散物状態での保存時の経時安定性改良、乳剤と混合した塗布用最終組成物での写真性能の変化の抑制・経時安定性改良等の観点から、必要に応じて乳化分散物から、減圧蒸留、ヌードル水洗あるいは限外ろ過など

の方法により、補助溶媒の全て、または一部を除去することができる。このようにして得られる親油性微粒子分散物の平均粒子サイズは $0.04 \sim 0.50 \mu$ が好ましく、更に好ましくは $0.05 \sim 0.30 \mu$ であり、最も好ましくは $0.08 \sim 0.20 \mu$ である。平均粒子サイズは、コールターサブミクロン粒子アナライザー model N4 (コールターエレクトロニクス社)等を用いて測定できる。

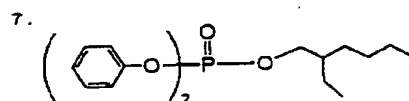
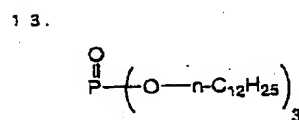
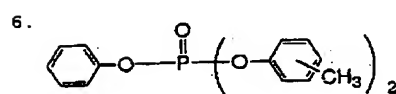
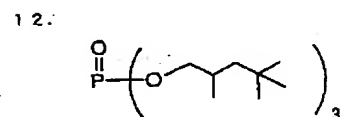
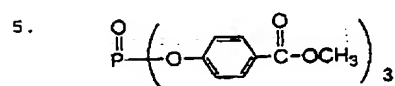
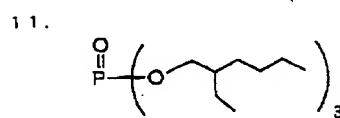
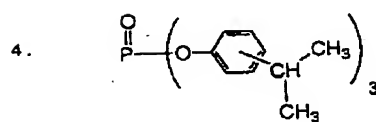
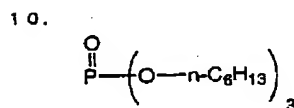
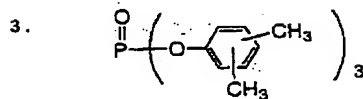
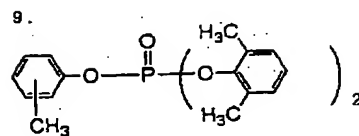
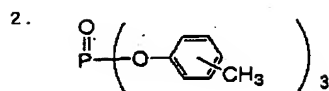
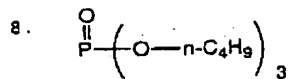
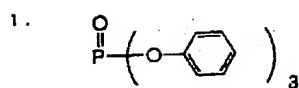
【0068】水洗の迅速化という観点からは、高沸点有機溶媒およびその他写真有用化合物の使用量は少ない方が好ましく、カプラーに対する両者の合計は重量比で、好ましくは 0.05 以上 8.0 以下であり、更に好ましくは 0.1 以上 3.0 以下、最も好ましくは 0.1 以上 2.5 以下である。また、高活性のカプラーを用いることで、高沸点有機溶媒を全く使用しないで用いることも可能である。本発明において、好ましく用いることのできる高沸点有機溶媒の例は米国特許第2,322,027号や特開平10-221825号等に記載されている。発色性、色再現性、画像堅牢性の観点から好ましい高沸点有機溶媒の具体例を以下に示す。

【0069】

【化2】

21

22

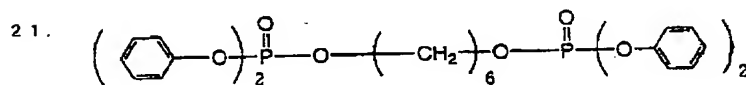
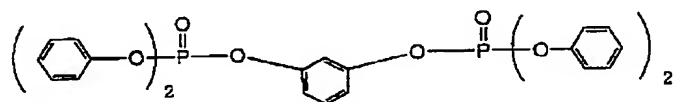
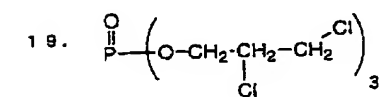
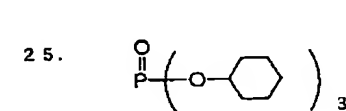
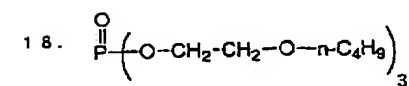
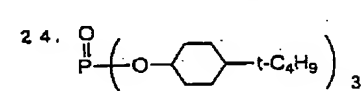
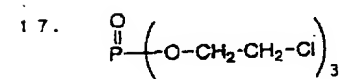
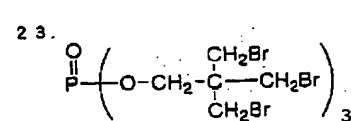
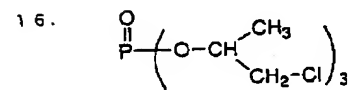
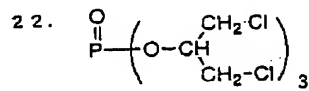
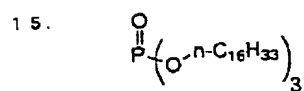
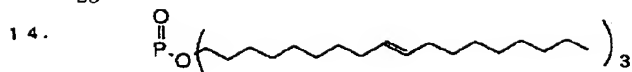


【0070】

【化3】

23

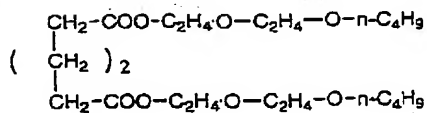
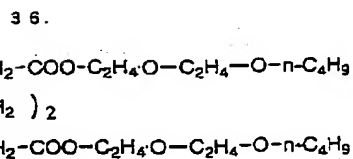
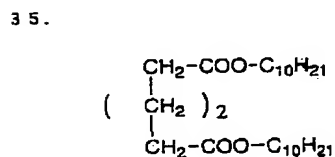
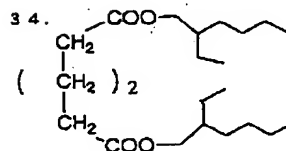
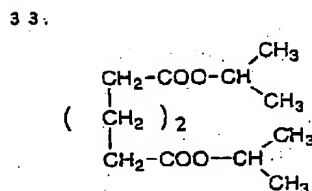
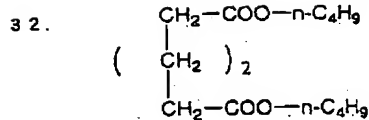
24



【0071】

【化4】

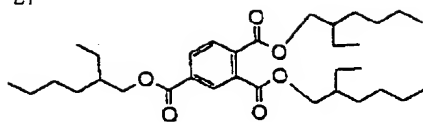
26



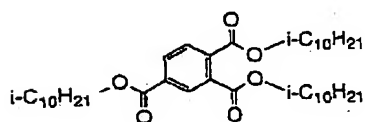
【化5】

27

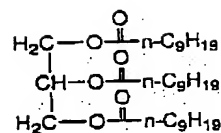
37.



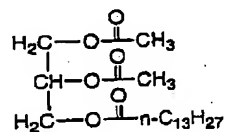
38.



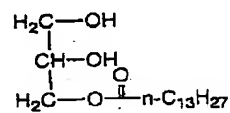
43.



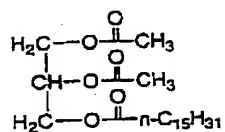
39.



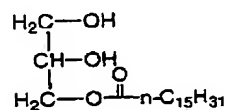
44.



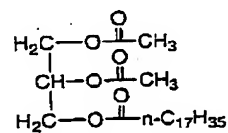
40.



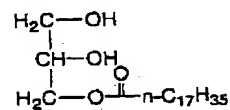
45.



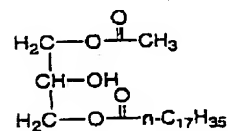
41.



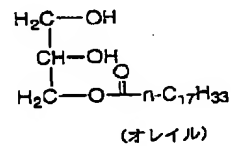
46.



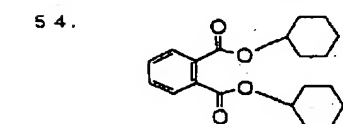
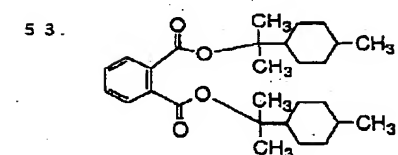
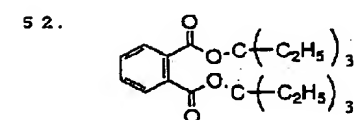
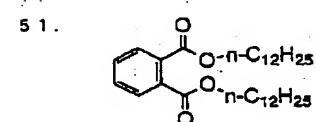
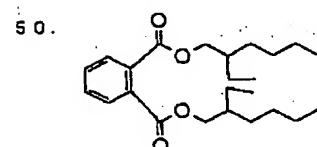
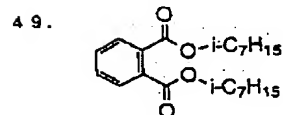
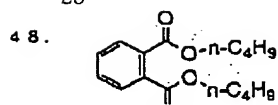
42.



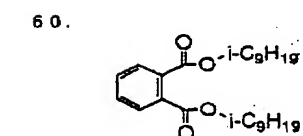
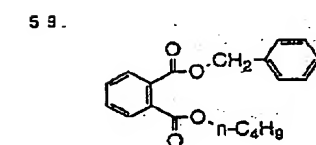
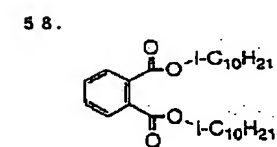
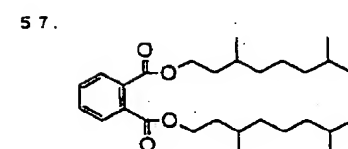
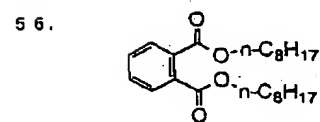
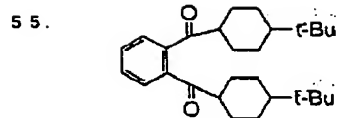
47.



29

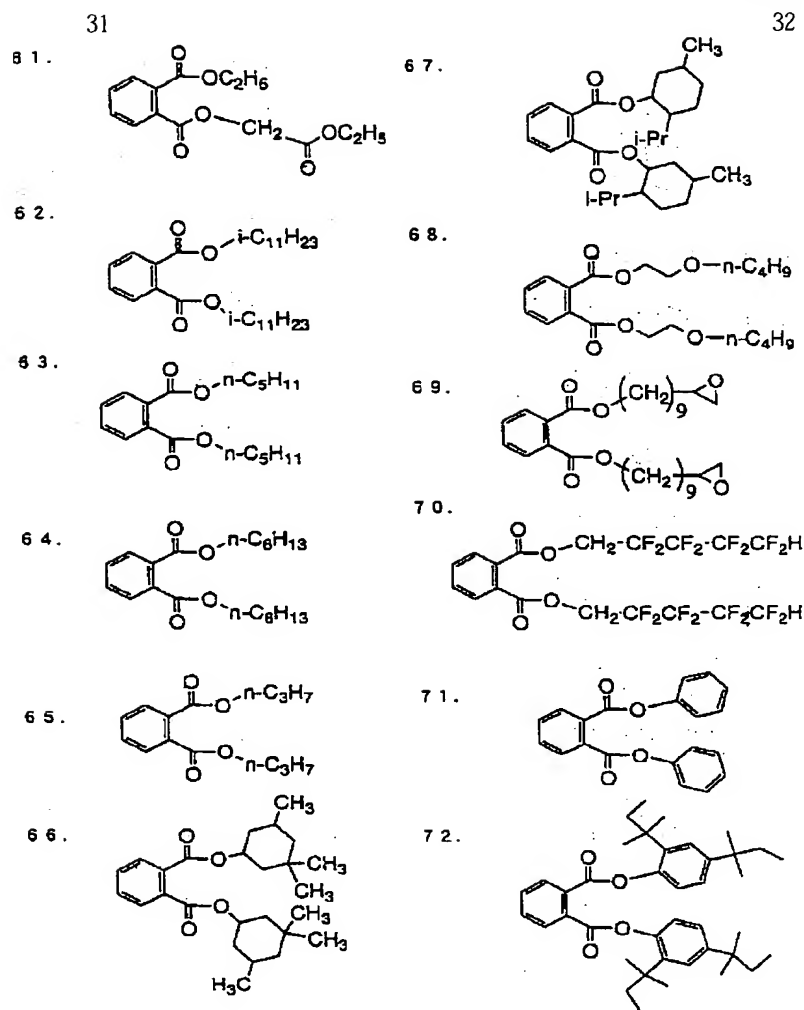


30

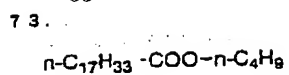


【0074】

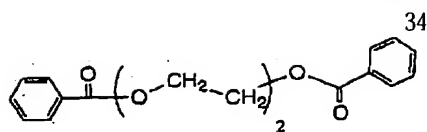
30 【化7】



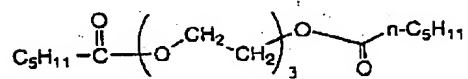
33



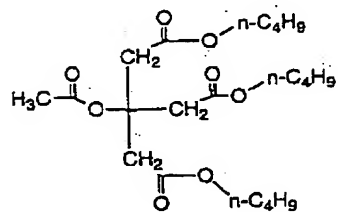
74.



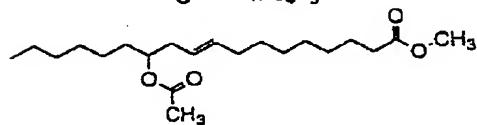
75.



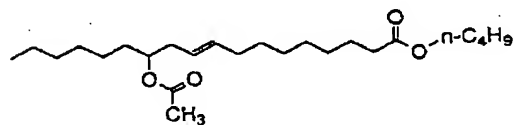
76.



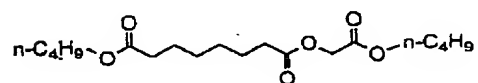
77.



78.

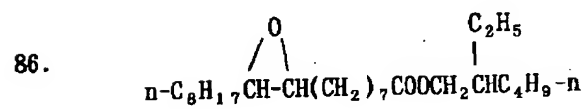
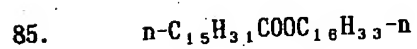
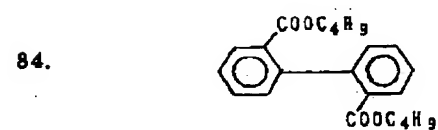
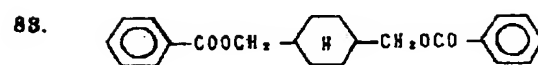
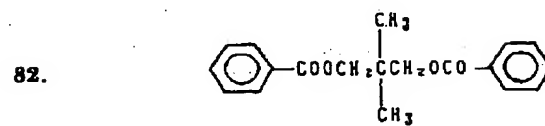
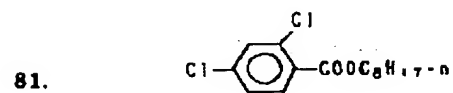
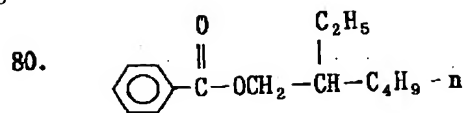


79.

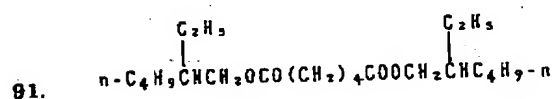
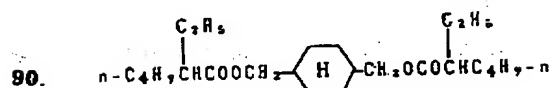
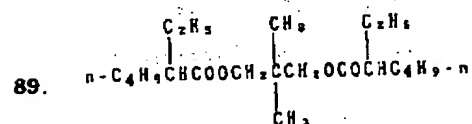
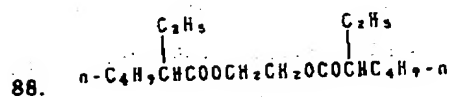
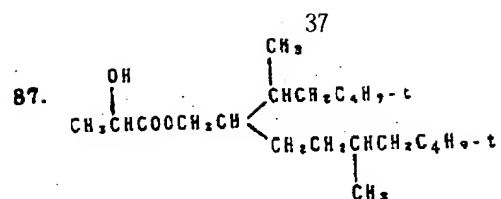


【0076】

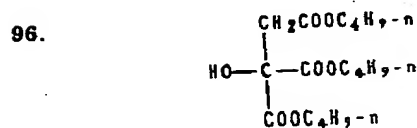
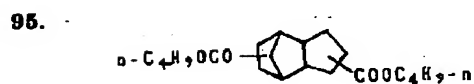
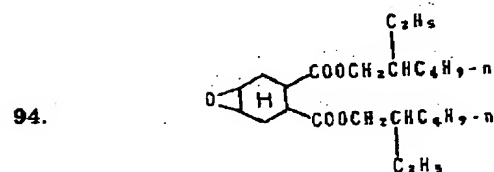
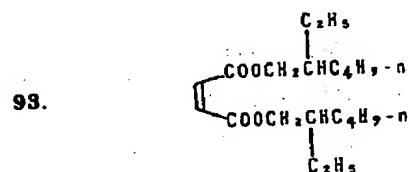
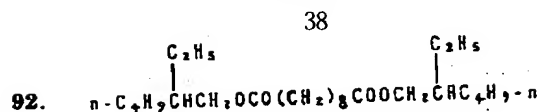
【化9】



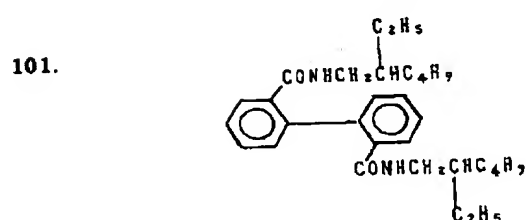
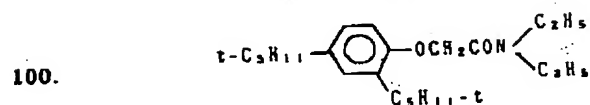
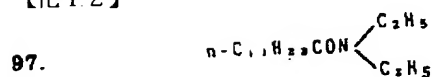
【0077】
【化10】



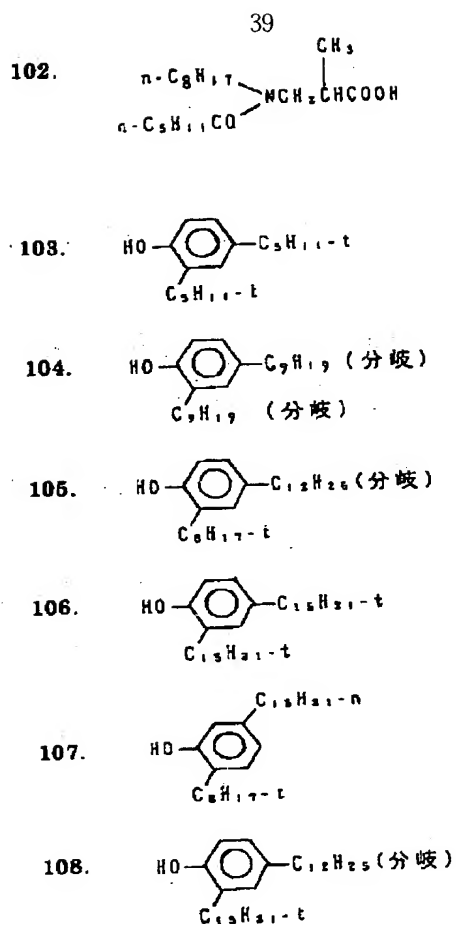
【0078】
【化11】



【0079】
【化12】



【0080】
【化13】

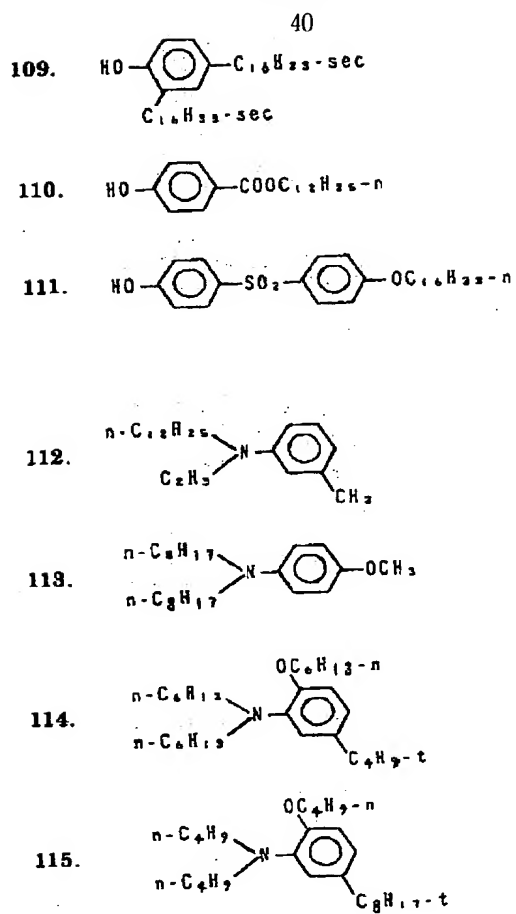


【0081】

【化14】

10

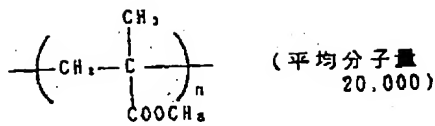
20



【0082】

【化15】

116.



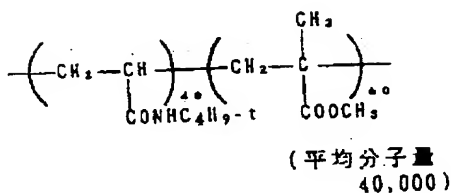
117.



118.



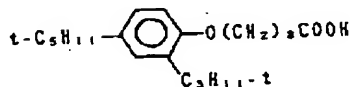
119.



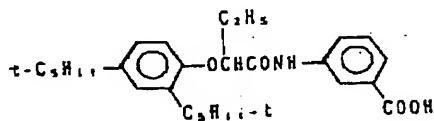
【0083】

【化16】

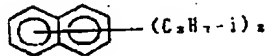
120.



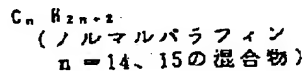
121.



122.



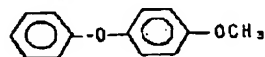
123.



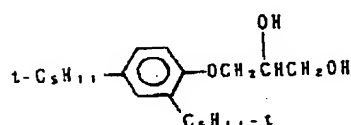
124.



125.



126.



【0084】

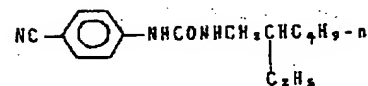
【化17】

127. 塩素化パラフィン
(平均組成 $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{Cl}_2$)128. 塩素化パラフィン
(平均組成 $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_2$)

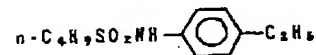
129.

ポリ(クロロトリフルオロエチレン)
(平均分子量 900)

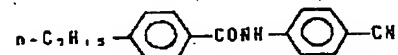
130.



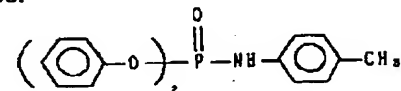
131.



132.



133.



30

【0085】更に前記の耐水性樹脂層中には蛍光増白剤を含有するのが好ましい。また、蛍光増白剤は感材の親水性コロイド層中に分散してもよい。蛍光増白剤として、好ましくは、ベンゾオキサゾール系、クマリン系、ピラズリン系が用いる事ができ、更に好ましくは、ベンゾオキサゾリルナフタレン系及びベンゾオキサゾリルスチルベン系の蛍光増白剤である。使用量は、特に限定されないが、好ましくは1~100mg/m²である。耐水性樹脂に混合する場合の混合比は、好ましくは樹脂に対して0.0005~3重量%であり、更に好ましくは0.001~0.5重量%である。反射型支持体としては、透過型支持体、または上記のような反射型支持体上に、白色顔料を含有する親水性コロイド層を塗設したものである。また、反射型支持体は、鏡面反射性または第2種拡散反射性の金属表面をもつ支持体であってもよい。

40

【0086】前記の反射型支持体はハロゲン化銀乳剤、更にはハロゲン化銀粒子中にドーブされる異種金属イオン種、ハロゲン化銀乳剤の保存安定剤またはカブリ防止剤、化学増感法(増感剤)、分光増感法(分光増感剤)、シアン、マゼンタ、イエローカブラーおよびその乳化分散法、色像保存性改良剤(ステイン防止剤や褪色

50

防止剤)、染料(着色層)、ゼラチン種、感材の層構成
や感材の被膜pHなどについては、表1~2の特許に記
載のものが本発明に好ましく適用できる。

表1

要 素	特開平 7-104448 号	特開平 7-77775 号	特開平 7-301895 号
反射型支持体	第7欄12行目~ 12欄19行目	第35欄43行目~ 44欄1行目	第5欄40行目~ 9欄26行目
ハロゲン化銀乳 剤	第72欄29行目~ 74欄18行目	第44欄36行目~ 46欄29行目	第77欄48行目~ 80欄28行目
異種金属イオン 種	第74欄19行目~ 同欄44行目	第48欄30行目~ 47欄5行目	第80欄29行目~ 81欄6行目
保存安定剤また はカプラー防止剤	第75欄9行目~ 同欄18行目	第47欄20行目~ 同欄29行目	第18欄11行目~ 31欄37行目 (特にルガトハロゲン化合物)
化学増感法 (化学増感剤)	第74欄45行目~ 75欄6行目	第47欄7行目~ 同欄17行目	第81欄9行目~ 同欄17行目
分光増感法 (分光増感剤)	第75欄19行目~ 76欄45行目	第47欄30行目~ 49欄6行目	第81欄21行目~ 82欄48行目
シアンカプラー	第12欄20行目~ 39欄49行目	第62欄50行目~ 同欄16行目	第88欄49行目~ 89欄16行目
イエローカプ ラー	第87欄40行目~ 88欄3行目	第63欄17行目~ 同欄30行目	第89欄17行目~ 同欄30行目
マゼンタカプ ラー	第88欄4行目~ 同欄18行目	第63欄3行目~ 64欄11行目	第31欄34行目~ 77欄44行目と 第88欄32行目~ 同欄46行目
カプラーの乳化 分散法	第71欄3行目~ 72欄11行目	第61欄36行目~ 同欄49行目	第87欄35行目~ 同欄48行目

【0088】

※ ※ 【表2】

表2

要 素	特開平 7-104448 号	特開平 7-77775 号	特開平 7-301895 号
色像保存性改良 剤(貯蔵防止剤)	第39欄50行目~ 70欄9行目	第61欄50行目~ 62欄49行目	第87欄49行目~ 88欄48行目
褪色防止剤	第70欄10行目~ 71欄2行目		
染料(着色剤)	第77欄42行目~ 78欄41行目	第7欄14行目~ 19欄42行目と 第50欄3行目~ 51欄14行目	第9欄27行目~ 18欄10行目
ゼラチン種	第78欄42行目~ 同欄48行目	第51欄15行目~ 同欄20行目	第83欄13行目~ 同欄19行目
感材の層構成	第39欄11行目~ 同欄26行目	第44欄2行目~ 同欄35行目	第31欄38行目~ 32欄33行目
感材の被膜pH	第72欄12行目~ 同欄28行目		
走査露光	第76欄6行目~ 77欄41行目	第49欄7行目~ 50欄2行目	第82欄49行目~ 83欄12行目
現像液中の保恒 剤	第88欄19行目~ 89欄22行目		

【0089】本発明において併用されたシアン、マゼン
タおよびイエローカプラーとしては、その他、特開昭6
2-215272号の第91頁右上欄4行目~121頁
左上欄6行目、特開平2-33144号の第3頁右上欄
14行目~18頁左上欄末行目と第30頁右上欄6行目
~35頁右下欄11行目や欧州特許第355,660A
2号の第4頁15行目~27行目、5頁30行目~28
頁末行目、45頁29行目~31行目、47頁23行目
~63頁50行目、特開平8-122984号、特開平
9-222704号等に記載のカプラーも有用である。
また、シアンカプラーとしては、ピロロトリアゾール系
カプラーが好ましく用いられ、特開平5-313324
号の一般式(I)又は(II)で表されるカプラーおよび

特開平6-347960号の一般式(I)で表されるカ
プラー並びにこれらの特許に記載されている例示カプ
ラーが特に好ましい。

【0090】本発明においては公知の混色防止剤を用い
ることができるが、その中でも以下に挙げる特許に記載
のものが好ましい。例えば、特開平5-333501号
に記載の高分子のレドックス化合物、特願平9-140
719号、米国特許第4,923,787号等に記載の
フェニドンやヒドラジン系化合物、特開平5-2496
37号、同10-282615号、独国特許第1962
9142A1号等に記載のホワイトカプラーを用いるこ
とができる。また、特に、現像液のpHを上げ、現像の
迅速化を行う場合には、独国特許第19618786A

1号、同第19806846A1号、欧州特許第839、623A1号、同第842、975A1、仏国特許第2760460A1号等に記載のレドックス化合物を用いることも好ましい。

【0091】本発明においては、紫外線吸収剤として、モル吸光係数の高い紫外線吸収剤を用いることが好ましい。このような化合物としては、例えば、トリアジン骨核を有する化合物が挙げられ、特開昭46-3335号、同55-152776号、特開平5-197074号、同5-232630号、同5-307232号、同6-211813号、同8-53427号、同8-234364号、同8-239368号、同9-31067号、同10-115898号、同10-147577号、同10-182621号、特表平8-501291号、欧州特許第711、804A号及び独国特許第19739797A号等に記載のものが好ましい。

【0092】本発明に用いる防菌・防霉剤としては特開昭63-271247号に記載のものが有用である。感光材料を構成する写真層に用いられる親水性コロイドとしては、ゼラチンが好ましく、特に鉄、銅、亜鉛、マンガン等の不純物として含有される重金属は、好ましくは5ppm以下、更に好ましくは3ppm以下である。また、感光材料中に含まれるカルシウム量は、好ましくは20mg/m²以下、更に好ましくは10mg/m²以下、最も好ましくは5mg/m²以下である。

【0093】本発明の感光材料は、通常のネガプリンターを用いたプリントシステムに使用される以外に、陰極線（CRT）を用いた走査露光方式にも適している。陰極線管露光装置は、レーザーを用いた装置に比べて、簡便でかつコンパクトであり、低コストになる。また、光軸や色の調整も容易である。画像露光に用いる陰極線管には、必要に応じてスペクトル領域に発光を示す各種発光体が用いられる。例えば赤色発光体、緑色発光体、青色発光体のいずれか1種、あるいは2種以上が混合されて用いられる。スペクトル領域は、上記の赤、緑、青に限定されず、黄色、橙色、紫色或いは赤外領域に発光する蛍光体も用いられる。特に、これらの発光体を混合して白色に発光する陰極線管がしばしば用いられる。

【0094】感光材料が異なる分光感度分布を有する複数の感光性層を持ち、陰極線管も複数のスペクトル領域の発光を示す蛍光体を有する場合には、複数の色を一度に露光、即ち陰極線管に複数の色の画像信号を入力して管面から発光させてもよい。各色ごとの画像信号を順次入力して各色の発光を順次行わせ、その色以外の色をカットするフィルムを通して露光する方法（面順次露光）を採っても良く、一般には、面順次露光の方が、高解像度の陰極線管を用いることができるため、高画質化のためには好ましい。

【0095】本発明の感光材料は、ガスレーザー、発光ダイオード、半導体レーザー、半導体レーザーあるいは

半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発生光源（SHG）等の単色高密度光を用いたデジタル走査露光方式に好ましく使用される。システムをコンパクトで、安価なものにするために半導体レーザー、半導体レーザーあるいは固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発生光源（SHG）を使用することが好ましい。特にコンパクトで、安価、更に寿命が長く安定性が高い装置を設計するためには半導体レーザーの使用が好ましく、露光光源の少なくとも一つは半導体レーザーを使用することが好ましい。

【0096】このような走査露光光源を使用する場合、本発明の感光材料の分光感度極大波長は、使用する走査露光用光源の波長により任意に設定することができる。半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーあるいは半導体レーザーと非線形光学結晶を組合わせて得られるSHG光源では、レーザーの発振波長を半分にできるので、青色光、緑色光が得られる。従って、感光材料の分光感度極大は通常、青、緑、赤の3つの波長領域に持たせることが可能である。このような走査露光における露光時間は、画素密度を400dpiとした場合の画素サイズを露光する時間として定義すると、好ましい露光時間としては10⁻⁴秒以下、更に好ましくは10⁻⁵秒以下である。

【0097】本発明に適用できる好ましい走査露光方式については、前記の表に掲示した特許に詳しく記載されている。また本発明の感光材料を処理するには、特開平2-207250号の第26頁右下欄1行目～34頁右上欄9行目、及び特開平4-97355号の第5頁左上欄17行目～18頁右下欄20行目に記載の処理素材や処理方法が好ましく適用できる。また、この現像液に使用する保恒剤としては、前記の表に掲示した特許に記載の化合物が好ましく用いられる。

【0098】本発明の感光材料を露光後、現像する方式としては、従来のアルカリ剤と現像主薬を含む現像液で現像する方法、現像主薬を感光材料に内蔵し現像主薬を含まないアルカリ液などのアクチベーター液で現像する方法などの湿式方式のほか、処理液を用いない熱現像方式などを用いることができる。特に、アクチベーター方法は、現像主薬を処理液に含まないため、処理液の管理や取扱いが容易であり、また廃液処理時の負荷が少なく環境保全上の点からも好ましい方法である。アクチベーター方法において、感光材料中に内蔵される現像主薬またはその前駆体としては、例えば、特開平8-234388号、同9-152686号、同9-152693号、特願平7-334197号、特開平9-160193号に記載されたヒドラジン型化合物が好ましい。

【0099】また、感光材料の塗布量を低減し、過酸化水素を用いた画像増幅処理（補力処理）する現像方法も好ましく用いられる。特に、この方法をアクチベータ

一方法に用いることは好ましい。具体的には、特願平7-63587号、特開平9-152695号に記載された過酸化水素を含むアクチベーター液を用いた画像形成方法が好ましく用いられる。アクチベーター方法において、アクチベーター液で処理後、通常脱銀処理されるが、低銀量の感光材料を用いた画像増幅処理方法では、脱銀処理を省略し、水洗または安定化処理といった簡易な方法を行うことができる。また、感光材料から画像情報をスキャナー等で読み取る方式では、撮影用感光材料などの様に高銀量の感光材料を用いた場合でも、脱銀処理を不要とする処理形態を採用することができる。

【0100】本発明で用いられるアクチベーター液、脱銀液（漂白／定着液）、水洗および安定化液の処理素材や処理方法は公知のものを用いることができる。好ましくは、リサーチ・ディスクロージャー Item 36544（1994年9月）第536頁～第541頁、特開平8-234388号に記載されたものを用いることができる。

【0101】本発明において、発色現像時間とは、感光材料が発色現像液中に入ってから次の処理工程の漂白定着液に入るまでの時間をいう。例えば、自動現像機などで処理される場合には、感光材料が発色現像液中に浸漬されている時間（いわゆる液中時間）と、感光材料が発色現像液を離れ次の処理工程の漂白定着液に向けて空气中を搬送されている時間（いわゆる空中時間）との両者の合計を発色現像時間という。同様に、漂白定着時間とは、感光材料が漂白定着液中に入ってから次の水洗又は安定浴に入るまでの時間をいう。また、水洗又は安定化時間とは、感光材料が水洗又は安定化液中に入ってから乾燥工程に向けて液中にある時間（いわゆる液中時間）をいう。本発明が目的とする迅速処理においては、発色現像時間は好ましくは30秒以下、更に好ましくは20秒以下、最も好ましくは15秒以下6秒以上である。同様に、漂白定着時間は好ましくは30秒以下、更に好ましくは20秒以下、最も好ましくは15秒以下6秒以上である。また、水洗又は安定化時間は、好ましくは40秒以下、更に好ましくは30秒以下、最も好ましくは20秒以下6秒以上である。

【0102】本発明に関する乾燥方法はカラー写真感光材料の迅速な乾燥に関する従来知られている方法ならびに40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50

によって送風乾燥する方式である。送風乾燥部分においては感光材料の受熱面積単位面積当たり吹き付ける温風の質量速度が $1000\text{ kg/m}^2 \cdot \text{hr}$ 以上であることが好ましい。また、送風吹き出し口形状としては、圧力損失の少ない形状であることが好ましく、例えば、特開平9-33998号に記載の第7～第15図が挙げられる。本発明の感光材料は迅速処理性と高感度、圧力がぶりが小さく、面露光だけでなく、特に高照度走査露光に適性を有するものであるため、上記の発色現像時間で良好な画像が得られる。

【0103】

【実施例】以下に本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれに限定されない。

実施例1

【0104】セルロース紙支持体の作製

漂白した硬材クラフト50%、漂白した硬材サルファイト25%、及び漂白した軟材サルファイトからなるパルプ完成紙料を、ダブルディスクリファイナー、その後ジョルダンコニカルリファイナーで、200ccのカナダ標準ろ水度（Canadian Standard Freeness）になるまで精製して、写真用紙支持体を作成した。得られたパルプ完成紙料に、乾量基準で、アルキルケテンダイマー0.2%、カチオン性コーンスターチ1.0%、ポリアミドエピクロヒドリン0.5%、アニオン性ポリアクリルアミド0.26%、及び TiO_2 5.0%を加えた。160シェフィールド単位のシェフィールド間隙率及び見かけ密度 0.70 g/cc になるまでプレスして得た紙ベースを、バーチカルサイズプレスを用いて10%ヒドロキシエチル化したコーンスターチ溶液で表面糊付けし、3.3重量%のスターチ充填量を達成した。この表面糊付けした支持体を見かけ密度 1.04 g/cc までカレンダーにかけて厚さ $145\text{ }\mu\text{m}$ のセルロース紙支持体を得た。この紙支持体に以下の組成のポリマー層を形成させ乳剤面側にコロナ放電処理を施した後、下塗りをして反射支持体を作製した。また乳剤面側のポリマー層中には、4,4'-ビス（5-メチルベンゾオキサゾリル）スチルベンを 10 mg/m^2 と群青を含有させた。

【0105】反射支持体Aの作製（比較用支持体）

乳剤面側ポリマー組成物：酸化チタンを20重量%含有するポリエチレン層（ $35\text{ }\mu$ ）

バック面側ポリマー組成物：ポリエチレン層（ $30\text{ }\mu$ ）

【0106】反射支持体Bの作製（本発明の支持体）

乳剤面側ポリマー組成物：酸化チタンを20重量%含有ポリエチレンテレフタレート層（ $35\text{ }\mu$ ）

バック面ポリマー組成物：ポリエチレン層（ $30\text{ }\mu$ ）

【0107】反射支持体Cの作製（本発明の支持体）

乳剤面側ポリマー組成物：乳剤面側より、

微小空孔を含まないポリエチレン層（ $1\text{ }\mu$ ）

酸化チタンを含有し微小空孔を含まないポリプロピレン表皮層（ $4\text{ }\mu$ ）

微小空孔を含むポリプロピレンコア層 (22μ)
 酸化チタンを含有し微小空孔を含まないポリプロピレン表皮層 (4μ)
 酸化チタンを含有し微小空孔を含まないポリエチレン層 (4μ)
 バック面ポリマー組成物: ポリエチレン層 (30μ)
 【0108】反射支持体Dの作製 (本発明の支持体)
 乳剤面ポリマー組成物: 乳剤面側より、
 微小空孔を含まないポリエチレン層 (3μ)
 酸化チタンを含有し微小空孔を含むポリプロピレン層 (7μ)
 微小空孔を含まないポリプロピレン層 (9μ)
 酸化チタンを含有し微小空孔を含むポリプロピレン層 (7μ)
 酸化チタンを含有し微小空孔を含まないポリエチレン層 (4μ)
 バック面ポリマー組成物: ポリエチレン層 (30μ)
 【0109】反射支持体B2の作製 (本発明の支持体)
 乳剤面ポリマー組成物: 反射支持体Bと同じ
 バック面ポリマー組成物: 支持体側より、
 ポリエチレン層 (28μ)
 シリカ含有ポリエチレン層 (2μ)
 【0110】反射支持体C2の作製 (本発明の支持体)
 乳剤面ポリマー組成物: 反射支持体Cと同じ
 バック面ポリマー組成物: 支持体側より、
 ポリエチレン層 (9μ)
 ポリプロピレン層 (24μ)
 シリカ含有ポリオレフィン層 (3μ)
 【0111】反射支持体D2の作製 (本発明の支持体)
 乳剤面ポリマー組成物: 反射支持体Dと同じ
 バック面ポリマー組成物:
 ポリエチレン層 (6μ)

ポリプロピレン層 (27μ)
 シリカ含有ポリオレフィン層 (3μ)

【0112】反射支持体Aの表面に、コロナ放電処理を施した後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗層を設け、さらに第一層～第七層の写真構成層を順次塗設して、以下に示す層構成のハロゲン化銀カラー写真感光材料の試料 (111) を作製した。各写真構成層用の塗布液は、以下のようにして調製した。

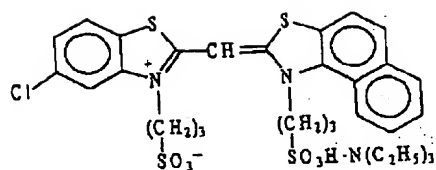
【0113】第一層塗布液調製

- 10 イエローカプラー (Ex Y) 57 g、色像安定剤 (Cpd-1) 7 g、色像安定剤 (Cpd-2) 4 g、色像安定剤 (Cpd-3) 7 g、色像安定剤 (Cpd-8) 2 g を溶媒 (Solvent-1) 21 g 及び酢酸エチル 80 ml に溶解し、この液を 4 g のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む 23.5 重量%ゼラチン水溶液 220 g 中に高速攪拌乳化機 (ディゾルバー) で乳化分散し、水を加えて 900 g の乳化分散物 A を調製した。一方、塩臭沃化銀乳剤 A ({111} 平板粒子、平均粒子サイズ $0.40\mu\text{m}$ 。粒子サイズ分布の変動係数は 0.20。 {111} 面晶相制御剤 1 を用いた。沃化銀含有率 0.4 モル%、さらに臭化銀 0.5 モル% を基体粒子頂点近傍に局在含有させた) を調製した。この乳剤には下記に示す青感性増感色素 A 及び C をハロゲン化銀 1 モル当たり、それぞれ 2×10^{-4} モル、及び増感色素 B をハロゲン化銀 1 モル当たり、 2×10^{-4} モル添加した。また、この乳剤の化学熟成はイオウ増感剤と金増感剤を添加して最適に行われた。前記乳化分散物 A とこの塩臭沃化銀乳剤 A とを混合溶解し、後記組成となるように第一層塗布液を調製した。乳剤塗布量は、銀量換算塗布量を示す。
- 20

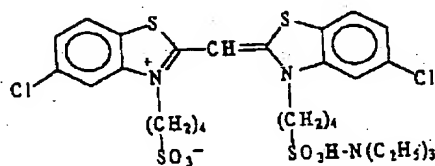
【0114】

【化18】

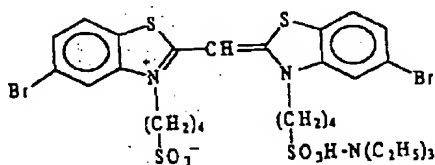
(増感色素 A)



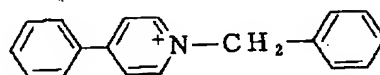
(増感色素 B)



(増感色素 C)



晶相制御剤 1



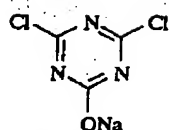
【0115】第二層～第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤として
は、H-1、H-2、及びH-3を用いた。また、各層
にAb-1、Ab-2、Ab-3、及びAb-4をそれ
ぞれ全量が15.0mg/m²、60.0mg/m²、

5.0mg/m²及び10.0mg/m²となるように添
加した。

【0116】

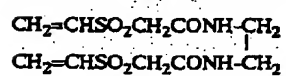
【化19】

53
(H-1) 硬膜剤

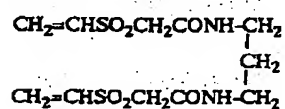


(ゼラチン当り 1.4 重量%使用)

(H-2) 硬膜剤 (HA-2B)



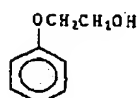
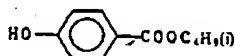
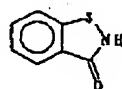
(H-3) 硬膜剤



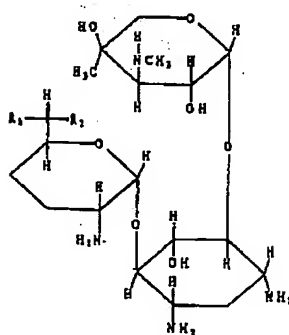
(Ab-1) 防腐剤

(Ab-2) 防腐剤

(Ab-3) 防腐剤



(Ab-4) 防腐剤



	R ₁	R ₂
a	-CH ₃	-NHCH ₃
b	-CH ₃	-NH ₂
c	-H	-NH ₂
d	-H	-NHCH ₃

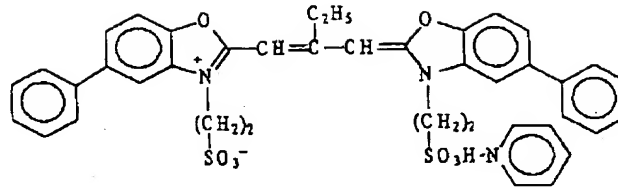
a, b, c, d の 1:1:1:1 混合物 (モル比)

【0117】 緑及び赤感性乳剤層の塩臭化銀乳剤には、
以下の分光増感色素をそれぞれ用いた。
緑感性乳剤層

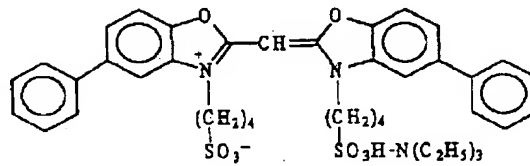
【0118】
【化20】

55
(増感色素D)

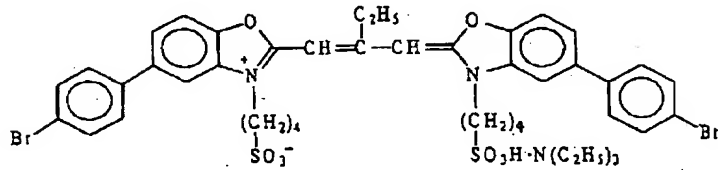
56



(増感色素E)



(増感色素F)



【0119】(増感色素Dをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 3.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 3.6×10^{-4} モル、また、増感色素Eをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 4.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては 7.0×10^{-5} モル、また、増感色素Fをハロゲン化銀1モル当

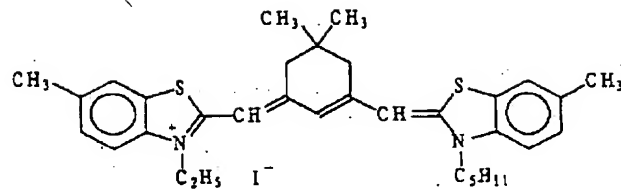
り、大サイズ乳剤に対しては 2.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 2.8×10^{-4} モル添加した。) 赤感性乳剤層

【0120】

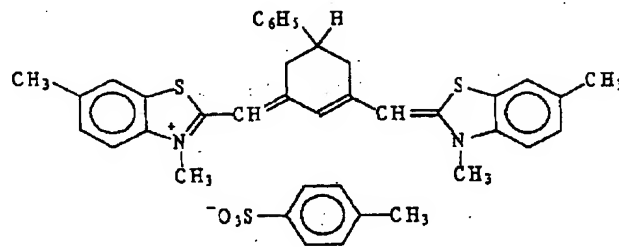
【化21】

57
(増感色素G)

58



(増感色素H)

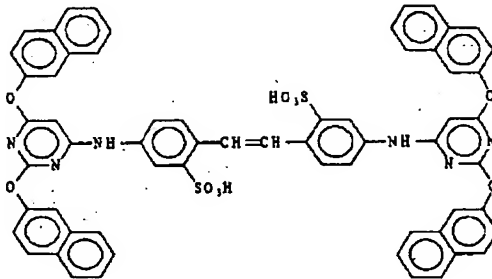


【0121】(増感色素GおよびHを、ハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 8.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては 10.7×10^{-5} モル添加した。)さらに、以下の化合物Iを赤感性乳剤層にハロ*

【0122】

【化22】

(化合物I)

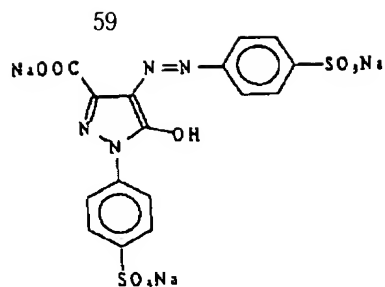
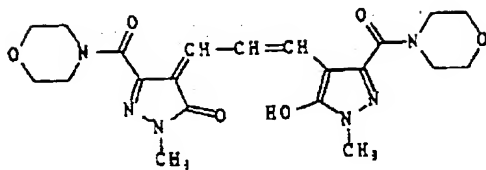
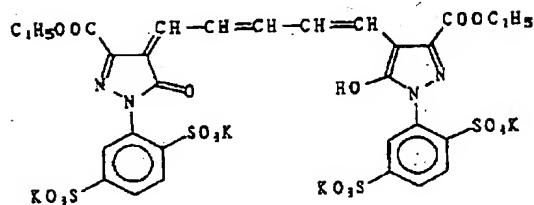
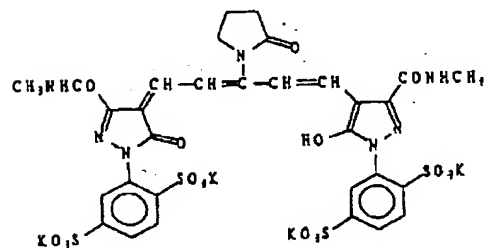


【0123】また、緑感性乳剤層および赤感性乳剤層に対し、1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを、それぞれハロゲン化銀1モル当り 3.3×10^{-4} モル、 1.0×10^{-3} モルおよび 5.9×10^{-4} モル添加した。さらに、第二層、第四層、第六層および第七層にも、それぞれ 0.2 mg/m^2 、 0.2 mg/m^2 、 0.6 mg/m^2 、 0.1 mg/m^2 となるように添加した。また、青感性乳剤層および緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを、それぞれハロゲン化銀1モル当たり、 1×10^{-4} モル、 2×10^{-4} モル添

加した。また、赤感性乳剤層にメタクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体ラテックス(重量比1:1、平均分子量200000~400000)を 0.05 g/m^2 を添加した。また第二層、第四層および第六層にカテコール-3,5-ジスルホン酸二ナトリウムをそれぞれ 6 mg/m^2 、 6 mg/m^2 、 18 mg/m^2 となるように添加した。また、イラジエーション防止のために、以下の染料(カッコ内は塗布量を表す)を添加した。

【0124】

【化23】

(2 mg/m²)(2 mg/m²)(3 mg/m²)(7 mg/m²)

【0125】(層構成)以下に、各層の構成を示す。数字は塗布量(g/m²)を表す。ハロゲン化銀乳剤は、銀換算塗布量を表す。

支持体

ポリエチレン樹脂ラミネート紙

第一層(青感性乳剤層)

乳剤A	0.24
ゼラチン	1.25
イエローカプラー(E x Y)	0.57
色像安定剤(C p d-1)	0.07
色像安定剤(C p d-2)	0.04
色像安定剤(C p d-3)	0.07
色像安定剤(C p d-8)	0.02
溶媒(S o l v-1)	0.21

【0126】

第二層(混色防止層)

ゼラチン	0.99
混色防止剤(C p d-4)	0.09

* [第一層側のポリエチレン樹脂に白色顔料(TiO₂; 含有率16重量%、ZnO; 含有率4重量%)と蛍光増白剤(4,4'-ビス(5-メチルベンゾオキサゾリル)スチルベン。含有率0.03重量%)、青味染料

(群青)を含む]

61

色像安定剤 (C p d-5)
 色像安定剤 (C p d-6)
 色像安定剤 (C p d-7)
 溶媒 (S o l v-1)
 溶媒 (S o l v-2)

62

0. 018
 0. 13
 0. 01
 0. 06
 0. 22

【0127】

第三層 (緑感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤B (立方体、平均粒子サイズ0. 51 μ mの大サイズ乳剤Bと0. 40 μ mの小サイズ乳剤Bとの1:3混合物 (銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0. 10と0. 08。各サイズ乳剤とも臭化銀0. 4モル%を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた)

0. 14
 ゼラチン 1. 36
 マゼンタカプラー (E x M) 0. 15
 紫外線吸収剤 (U V-A) 0. 14
 色像安定剤 (C p d-2) 0. 02
 色像安定剤 (C p d-4) 0. 002
 色像安定剤 (C p d-6) 0. 09
 色像安定剤 (C p d-8) 0. 02
 色像安定剤 (C p d-9) 0. 03
 色像安定剤 (C p d-10) 0. 01
 色像安定剤 (C p d-11) 0. 0001
 溶媒 (S o l v-3) 0. 11
 溶媒 (S o l v-4) 0. 22
 溶媒 (S o l v-5) 0. 20

【0128】

第四層 (混色防止層)

ゼラチン 0. 71
 混色防止層 (C p d-4) 0. 06
 色像安定剤 (C p d-5) 0. 013
 色像安定剤 (C p d-6) 0. 10
 色像安定剤 (C p d-7) 0. 007
 溶媒 (S o l v-1) 0. 04
 溶媒 (S o l v-2) 0. 16

【0129】

第五層 (赤感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤C (立方体、平均粒子サイズ0. 45 μ mの大サイズ乳剤Cと0. 34 μ mの小サイズ乳剤Cとの5:5混合物 (銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0. 09と0. 11。各サイズ乳剤とも臭化銀0. 8モル%を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた)

0. 12
 ゼラチン 1. 11
 シアンカプラー (E x C-2) 0. 13
 シアンカプラー (E x C-3) 0. 03
 色像安定剤 (C p d-1) 0. 05
 色像安定剤 (C p d-6) 0. 06
 色像安定剤 (C p d-7) 0. 02
 色像安定剤 (C p d-9) 0. 04
 色像安定剤 (C p d-10) 0. 01
 色像安定剤 (C p d-14) 0. 01

(33)

特開2000-352793

63

64

色像安定剤 (C p d - 1 5)

0. 1 2

色像安定剤 (C p d - 1 6)

0. 0 3

色像安定剤 (C p d - 1 7)

0. 0 9

色像安定剤 (C p d - 1 8)

0. 0 7

溶媒 (S o l v - 5)

0. 1 5

溶媒 (S o l v - 8)

0. 0 5

【0130】

第六層 (紫外線吸収層)

ゼラチン

0. 4 6

紫外線吸収剤 (U V - B)

0. 4 5

化合物 (S 1 - 4)

0. 0 0 1 5

溶媒 (S o l v - 7)

0. 2 5

第七層 (保護層)

ゼラチン

1. 0 0

ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体

(変性度 1 7 %)

0. 0 4

流動パラフィン

0. 0 2

界面活性剤 (C p d - 1 3)

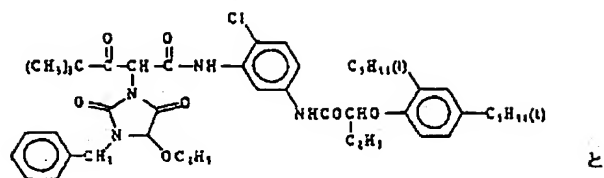
0. 0 1

【0131】

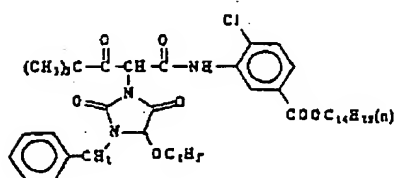
【化24】

65

(ExY) イエローカブラー



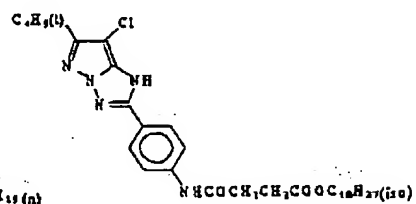
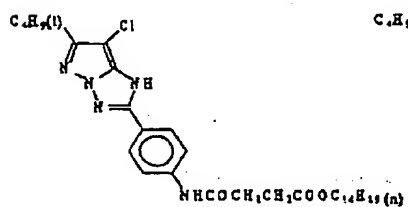
と



の 70:30 混合物

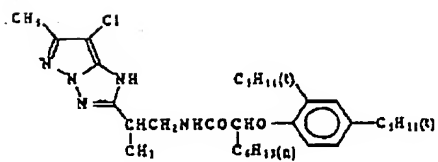
(モル比)

(ExM) マゼンタカプラー



と

2



の 40:40:20 混合物

(モル比)

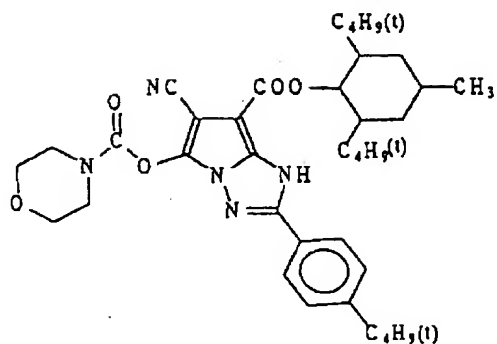
【0 1 3 2】

【化25】

(E x C - 2) シアンカブラー

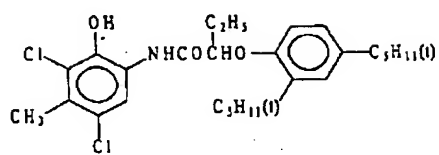
【0 1 3 3】

【化 2 6】

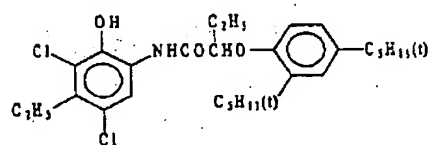


67
(Ex C-3) シアンカブラー

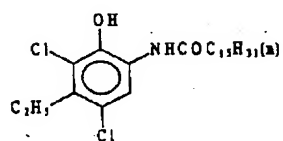
68



と



と

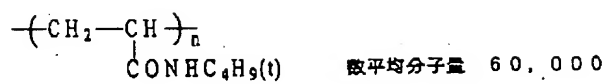


の 50 : 25 : 25 混合物
(モル比)

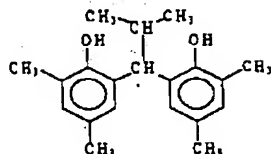
【0134】

20 【化27】

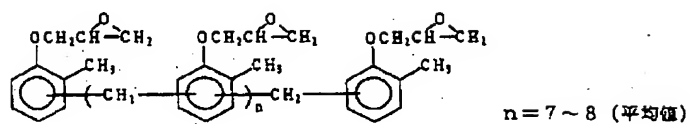
69
(Cpd-1) 色像安定剤



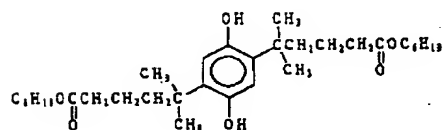
(Cpd-2) 色像安定剤



(Cpd-3) 色像安定剤



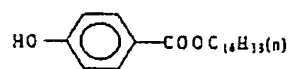
(Cpd-4) 混色防止剤



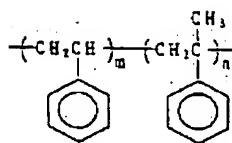
【0135】

【化28】

71
(Cpd-5) 色像安定剤



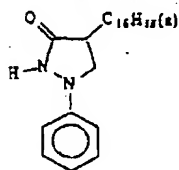
(Cpd-6) 色像安定剤



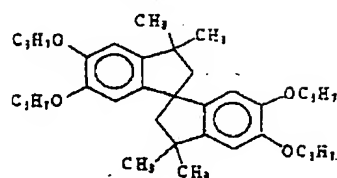
数平均分子量 600

m/n = 10/90

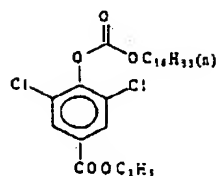
(Cpd-7) 色像安定剤



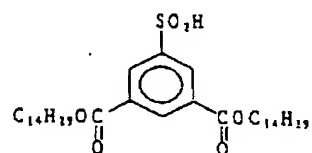
(Cpd-8) 色像安定剤



(Cpd-9) 色像安定剤



(Cpd-10) 色像安定剤



【0136】

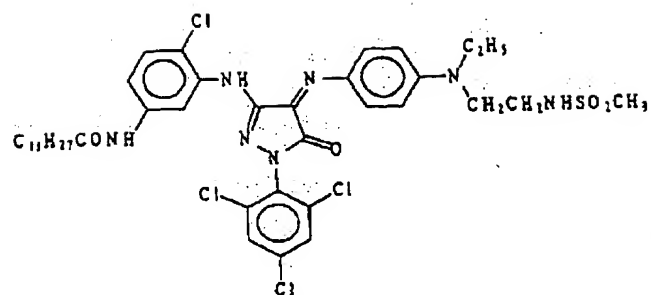
【化29】

(38)

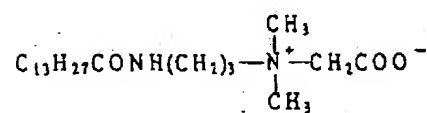
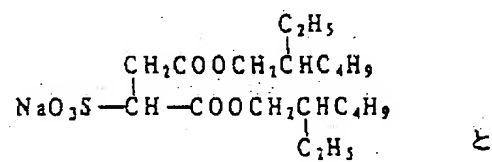
特開2000-352793

⁷³
 (Cpd-11)

74

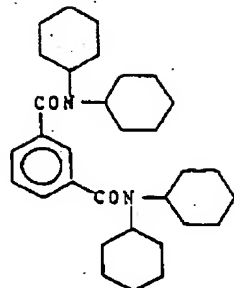


(Cpd-13) 界面活性剤

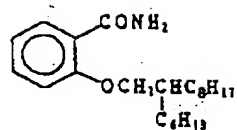

 の 7 : 3 混合物
 (モル比)

【0137】

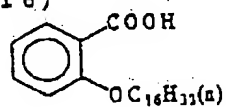
【化30】

75
(Cpd-14)

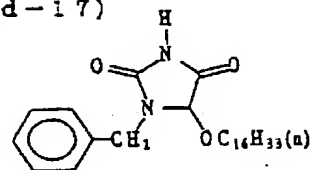
(Cpd-15)



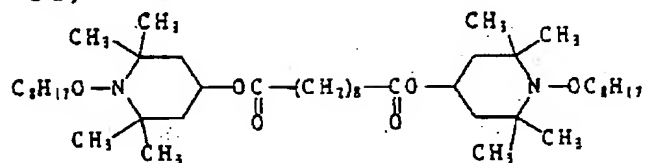
(Cpd-16)



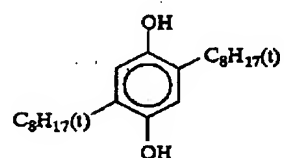
(Cpd-17)



(Cpd-18)



(Cpd-19) 混色防止剤

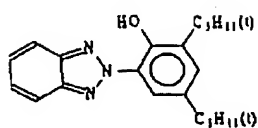


【0138】

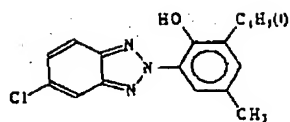
【化31】

77

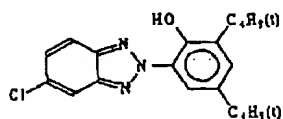
(UV-1) 紫外線吸収剤



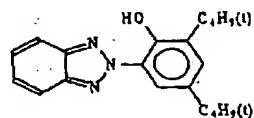
(UV-2) 紫外線吸収剤



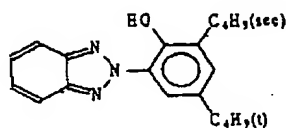
(UV-3) 紫外線吸収剤



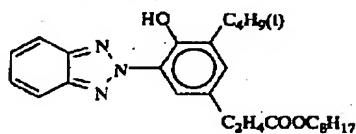
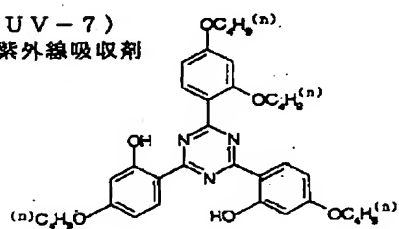
(UV-4) 紫外線吸収剤



(UV-5) 紫外線吸収剤



(UV-6) 紫外線吸収剤

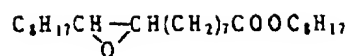
(UV-7)
紫外線吸収剤

UV-A : UV-1/UV-2/UV-3/UV-4=1/2/2/3の混合物 (重量比)

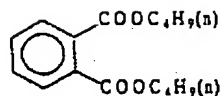
UV-B : UV-1/UV-2/UV-3/UV-4/UV-5/UV-6=9/3/3/4/5/3の混合物 (重量比)

UV-C : UV-2/UV-3/UV-6/UV-7=1/1/1/2の混合物 (重量比)

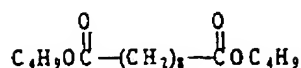
79
(Solv-1)



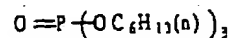
(Solv-2)



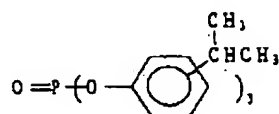
(Solv-3)



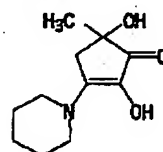
(Solv-4)



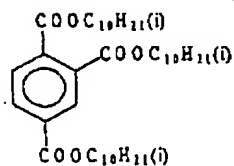
(Solv-5)



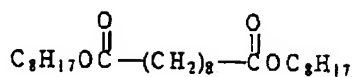
(S1-4)



(Solv-7)



(Solv-8)



【0140】同様に試料(111)の反射支持体Aを反射支持体B、B2、C、C2、D、D2に変更したそれぞれ塗布試料(112)、(113)、(114)、(115)、(116)、(117)を作製した。さらに、各試料(111)～(117)に対して、第二層、第四層、第六層の親水性バインダー量を一定に

して、油溶分量を少なくし、油溶分/親水性バインダー比をそれぞれ0.34、0.45、0.43にしたことのみ異なる試料(101)～(107)を作製した。

【0141】

【表3】

表 3

試料	支持体	第二層 油溶分/ 親水性ハインター-比	第四層 油溶分/ 親水性ハインター-比	第六層 油溶分/ 親水性ハインター-比	備考
101	A	0.34	0.45	0.43	比較例
102	B	0.34	0.45	0.43	比較例
103	B 2	0.34	0.45	0.43	比較例
104	C	0.34	0.45	0.43	比較例
105	C 2	0.34	0.45	0.43	比較例
106	D	0.34	0.45	0.43	比較例
107	D 2	0.34	0.45	0.43	比較例
111	A	0.53	0.54	1.53	比較例
112	B	0.53	0.54	1.53	本発明
113	B 2	0.53	0.54	1.53	本発明
114	C	0.53	0.54	1.53	本発明
115	C 2	0.53	0.54	1.53	本発明
116	D	0.53	0.54	1.53	本発明
117	D 2	0.53	0.54	1.53	本発明

【0142】これらの塗布試料の擦り傷耐性を調べるために以下のような実験を行った。

実験

試料を平らな面に固定した。Scotch-Brite ナイロンたわし（住友スリーエム株式会社製）に1cm²当たり100gの重りを乗せて、試料と接触させ、毎秒8cmの速さで試料を引っかいた。その後、試料に対して感光計（富士写真フイルム（株）製FWH型）を用いて、センチメートル用の階調露光を与えた。Y、M、Cフィルターを装着し、3000CMS10秒露光の照*

*度を与え、グレー露光した。露光後は、以下に示す発色現像処理Aを行った。

20 【0143】以下に処理工程を示す。

〔処理A〕上記感光材料112を127mm中のロール状に加工し、富士写真フイルム（株）製ミニラボプリンタープロセッサ P P 1 2 5 8 A Rを用いて像様露光後、下記処理工程にてカラー現像タンク容量の2倍補充するまで、連続処理（ランニングテスト）を行った。このランニング液を用いた処理を処理Aとした。

処理工程	温度	時間	補充量*
カラー現像	38.5℃	45秒	45ミリリットル
漂白定着	38.0℃	45秒	35ミリリットル
リンス（1）	38.0℃	20秒	—
リンス（2）	38.0℃	20秒	—
リンス（3）	**38.0℃	20秒	—
リンス（4）	**38.0℃	30秒	121ミリリットル

*感光材料1m²当たりの補充量

**富士写真フイルム社製 リンスクリーニングシステムRC50Dをリンス（3）に装置し、リンス（3）からリンス液を取り出し、ポンプにより逆浸透膜モジュール（RC50D）へ送る。同槽で得られた透過水はリンス（4）に供給し、濃縮水はリンス（3）に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は50～300ミリリットル/分を維持するようにポンプ圧を調整し、1日10時間温調循環させた。

（リンスは（1）から（4）へのタンク向流方式とした。）

【0144】各処理液の組成は以下の通りである。

〔カラー現像液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
水	800ミリリットル	800ミリリットル
ジメチルポリシロキサン系界面活性剤	0.1g	0.1g
（シリコンKF351A/信越化学工業社製）		
トリ（イソプロパノール）アミン	8.8g	8.8g
エチレンジアミン四酢酸	4.0g	4.0g
ポリエチレングリコール（分子量300）	10.0g	10.0g

83

84

4, 5-ジヒドロキシベンゼン-1, 3-		
ジスルホン酸ナトリウム	0. 5 g	0. 5 g
塩化カリウム	10. 0 g	—
臭化カリウム	0. 040 g	0. 010 g
トリアジニルアミノスチルベン系蛍光増白剤 (ハッコールFWA-SF/昭和化学社製)	2. 5 g	5. 0 g
亜硫酸ナトリウム	0. 1 g	0. 1 g
ジナトリウム-N, N-ビス (スルホナートエチル) ヒドロキシルアミン	8. 5 g	11. 1 g
N-エチル-N- (β-メタンスルホニアミドエチル) -3-メチル-4-アミノ-4-アミノアニリン・3/2硫酸・1水塩		
	5. 0 g	15. 7 g
炭酸カリウム	26. 3 g	26. 3 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH (25℃/水酸化カリウム及び硫酸にて調整)	10. 15	12. 50

【0145】

[漂白定着液]	[タンク液]	[補充液]
水	700ミリリットル	600ミリリットル
エチレンジアミン四酢酸鉄 (III)アンモニウム	47. 0 g	94. 0 g
エチレンジアミン四酢酸	1. 4 g	2. 8 g
m-カルボキシベンゼンフルフィン酸	8. 3 g	16. 5 g
硝酸 (67%)	16. 5 g	33. 0 g
イミダゾール	14. 6 g	29. 2 g
チオ硫酸アンモニウム (750g/リットル)	107. 0ミリリットル	214. 0ミリリットル
亜硫酸アンモニウム	16. 0 g	32. 0 g
重亜硫酸アンモニウム	23. 1 g	46. 2 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH (25℃/酢酸およびアンモニアにて調整)	6. 0	6. 0

【0146】

[リンス液]	[タンク液]	[補充液]
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム	0. 02 g	0. 02 g
脱イオン水 (導電度5 μs/cm以下)	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	6. 5	6. 5

【0147】現像処理した試料の白地部分に、ナイロン 40 【0148】
 たわしで引っかかれたことによってできたカブリの度合 【表4】
 いを評価した結果、表4のようになった。

85
表 4

試料	支持体	擦り傷耐性	備考
101	A	×	比較例
102	B	××	"
103	B2	××	"
104	C	××	"
105	C2	××	"
106	D	××	"
107	D2	××	"
111	A	△	"
112	B	○	本発明
113	B2	○	"
114	C	○	"
115	C2	○	"
116	D	○	"
117	D2	○	"

○：問題ないレベル

△：ややカブリが生じている

×：カブリが生じている（特に上層の発色）

××：かなりカブリが生じており、上層～下層まで発色している

【0149】表4からも明らかなように、本発明の支持体と油溶分／親水性バインダー比をもつ試料は、擦り傷耐性が強いことが分かる。また、本発明の試料はいずれも表面の平滑性と光沢性にも極めて優れていることがわかった。

【0150】実施例2
表5

* 実施例1と調べる内容は同じであるが、塗布試料の層構成を下記のように変えて、塗布試料を薄層化し、全く同様の実験を繰り返した。代表例として、試料（211）で示し、表5に各試料の内容を示した。

【0151】

* 【表5】

試料	支持体	第二層 油溶分／ 親水性バインダー比	第四層 油溶分／ 親水性バインダー比	第六層 油溶分／ 親水性バインダー比	備考
211	A	0.44	0.44	1.56	比較例
212	B	0.44	0.44	1.56	本発明
213	B2	0.44	0.44	1.56	本発明
214	C	0.44	0.44	1.56	本発明
215	C2	0.44	0.44	1.56	本発明
216	D	0.44	0.44	1.56	本発明
217	D2	0.44	0.44	1.56	本発明

【0152】

試料211の作製

第一層（青感性乳剤層）

乳剤A（試料111と同じ乳剤）

0.24

ゼラチン

1.25

イエローカプラー（ExY）

0.57

色像安定剤（Cpd-1）

0.07

色像安定剤（Cpd-2）

0.04

色像安定剤（Cpd-3）

0.07

色像安定剤（Cpd-8）

0.02

溶媒（Solvent）

0.21

【0153】

第二層（混色防止層）

87

88

ゼラチン	0.60
混色防止剤 (C p d-19)	0.09
色像安定剤 (C p d-5)	0.007
色像安定剤 (C p d-7)	0.007
紫外線吸収剤 (U V-C)	0.05
溶媒 (S o l v-5)	0.11

【0154】

第三層 (緑感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤B (試料111と同じ乳剤)

ゼラチン	0.14
マゼンタカプラー (E x M)	0.73
紫外線吸収剤 (U V-A)	0.15
色像安定剤 (C p d-2)	0.05
色像安定剤 (C p d-7)	0.02
色像安定剤 (C p d-7)	0.008
色像安定剤 (C p d-8)	0.07
色像安定剤 (C p d-9)	0.03
色像安定剤 (C p d-10)	0.009
色像安定剤 (C p d-11)	0.0001
溶媒 (S o l v-3)	0.06
溶媒 (S o l v-4)	0.11
溶媒 (S o l v-5)	0.06

【0155】

第四層 (混色防止層)

ゼラチン	0.48
混色防止層 (C p d-4)	0.07
色像安定剤 (C p d-5)	0.006
色像安定剤 (C p d-7)	0.006
紫外線吸収剤 (U V-C)	0.04
溶媒 (S o l v-5)	0.09

【0156】

30

第五層 (赤感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤C (試料111と同じ乳剤)

ゼラチン	0.12
シアンカプラー (E x C-2)	0.59
シアンカプラー (E x C-3)	0.13
色像安定剤 (C p d-7)	0.03
色像安定剤 (C p d-7)	0.01
色像安定剤 (C p d-9)	0.04
色像安定剤 (C p d-15)	0.19
色像安定剤 (C p d-18)	0.04
紫外線吸収剤 (U V-7)	0.02
溶媒 (S o l v-5)	0.09

【0157】

第六層 (紫外線吸収層)

ゼラチン	0.32
紫外線吸収剤 (U V-C)	0.42
溶媒 (S o l v-7)	0.08

第七層 (保護層)

ゼラチン	0.70
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度17%)	0.04

89

流動パラフィン
界面活性剤 (C p d - 1 3)
ポリジメチルシロキサン
二酸化珪素

90

0. 0 1
0. 0 1
0. 0 1
0. 0 0 3

【0158】作製された各塗布試料は、実施例1の実験と同様に擦り傷を付けられ、露光された。その後の発色現像処理は、以下に示す現像処理Bに従い、超迅速処理を行った。その結果、試料の膜厚は薄くなったにもかかわらず、第六層の油溶分／親水性バインダー比は、いずれも本発明の範囲内である。実施例1の結果と同様に、本発明の試料(212)～(217)は、擦り傷耐性において問題ないレベルを維持できた。薄層化試料の超迅速処理でも確かめられた。しかしながら、試料221は擦り傷耐性においてカブリを生じた。

*【0159】[処理B] 上記感光材料212を127mm巾のロール状に加工し、像様露光後、下記処理工程にてカラー現像タンク容量の2倍補充するまで、連続処理(ランニングテスト)を行った。このランニング液を用いた処理液を処理Bとした。処理は処理工程時間短縮のため、搬送速度を上げるように改造した富士写真フイルム(株)製ミニラボプリンタープロセッサ P P 1 2 5 8 A R を用いた。

【0160】

処理工程	温度	時間	補充量*
カラー現像	45. 0℃	12秒	45ミリリットル
漂白定着	40. 0℃	12秒	35ミリリットル
リンス(1)	40. 0℃	4秒	—
リンス(2)	40. 0℃	4秒	—
リンス(3)	**40. 0℃	4秒	—
リンス(4)	**40. 0℃	4秒	121ミリリットル

*感光材料1m²当たりの補充量

**富士写真フイルム社製 リンスクリーニングシステムRC50Dをリンス(3)に装置し、リンス(3)からリンス液を取り出し、ポンプにより逆浸透膜モジュール(RC50D)へ送る。同槽で得られた透過水はリンス(4)に供給し、濃縮水はリンス(3)に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は50～300ミリリットル／分を維持するようにポンプ圧を調整し、1日10時間温調循環させた。

(リンスは(1)から(4)へのタンク向流方式とした。)

【0161】各処理液の組成は以下の通りである。

30

[カラー現像液]	[タンク液]	[補充液]
水	800ミリリットル	800ミリリットル
ジメチルポリシロキサン系界面活性剤 (シリコーンKF351A／信越化学工業社製)	0. 1 g	0. 1 g
トリ(イソプロパノール)アミン	8. 8 g	8. 8 g
エチレンジアミン四酢酸	4. 0 g	4. 0 g
ポリエチレングリコール(分子量300)	10. 0 g	10. 0 g
4, 5-ジヒドロキシベンゼン-1, 3-		
ジスルホン酸ナトリウム	0. 5 g	0. 5 g
塩化カリウム	10. 0 g	—
臭化カリウム	0. 040 g	0. 010 g
トリアジニルアミノスチルベン系蛍光増白剤(ハッコールFWA-SF／昭和化学社製)	2. 5 g	5. 0 g
亜硫酸ナトリウム	0. 1 g	0. 1 g
ジナトリウム-N, N-ビス(スルホナートエチル)ヒドロキシルアミン	8. 5 g	11. 1 g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノ-4-アミノアニリン・3/2硫酸・1水塩	10. 0 g	22. 0 g
炭酸カリウム	26. 3 g	26. 3 g

91

92

水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH (25℃/水酸化カリウム及び硫酸にて調整)		
	10.15	12.50

【0162】

[漂白定着液]	[タンク液]	[補充液]
水	700ミリリットル	600ミリリットル
エチレンジアミン四酢酸鉄 (III)アンモニウム		
	75.0g	150.0g
エチレンジアミン四酢酸	1.4g	2.8g
m-カルボキシベンゼンフルフィン酸		
	8.3g	16.5g
硝酸 (6.7%)	16.5g	33.0g
イミダゾール	14.6g	29.2g
チオ硫酸アンモニウム (750g/リットル)		
	107.0ミリリットル	214.0ミリリットル
亜硫酸アンモニウム	16.0g	32.0g
メタ重亜硫酸カリウム	23.1g	46.2g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH (25℃/酢酸およびアンモニアにて調整)		
	5.5	5.2

【0163】

[リンス液]	[タンク液]	[補充液]
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム	0.02g	0.02g
脱イオン水 (導電度 $5 \mu\text{s}/\text{cm}$ 以下)		
	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	6.0	6.0

【0164】実施例3

試料212に対して、第一層の乳剤Aの平均粒子サイズを $0.50 \mu\text{m}$ 、第三層の乳剤Bの平均粒子サイズを2種とも $0.40 \mu\text{m}$ に、第五層の乳剤Cの平均粒子サイズを2種とも $0.34 \mu\text{m}$ にすることにより (支持体から離れる) 上層にある乳剤層粒子のサイズを小さくし、実施例2と同様の評価をしたところ、さらに擦り傷耐性が良化した。

【0165】実施例4

試料 (101) ~ (107)、(111) ~ (117)、(211) ~ (217) を用いて、レーザー走査露光によって画像形成を行った。レーザー光源としては、半導体レーザー GaAlAs (発振波長 808.5 nm) を励起光源とした YAG 固体レーザー (発振波長 946 nm) を反転ドメイン構造を有する LiNbO_3 の SHG 結晶により波長変換して取り出した 473 nm と、半導体レーザー GaAlAs (発振波長 808.7 nm) を励起光源とした YVO₄ 固体レーザー (発振波長 1064 nm) を反転ドメイン構造を有する LiNbO_3 の SHG 結晶により波長変換して取り出した 532 nm と、AlGaInP (発振波長 約 680 nm : 松下電産製タイプ No. LN9R20) とを用

いた。3色のそれぞれのレーザー光はポリゴンミラーにより走査方向に対して垂直方向に移動し、試料上に、順次走査露光できるようにした。半導体レーザーの温度による光量変動は、ペルチェ素子を利用して温度が一定に保たれることで抑えられている。実効的なビーム径は、 $80 \mu\text{m}$ で、走査ピッチは $42.3 \mu\text{m}$ (600 dpi) であり、1画素あたりの平均露光時間は、 1.7×10^{-7} 秒であった。

【0166】露光後、試料 (101) ~ (107)、(111) ~ (117) は発色現像処理Aを、試料 (211) ~ (217) は発色現像処理Bを行った。実施例1、2と同様の評価を行なった所、レーザー走査露光の方が、カブリの生じ方が弱く、本発明の感光材料は、高照度露光ほど効果が大きくなる事が分かった。

【0167】

【発明の効果】以上により、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、表面の平滑性及び光沢性に優れ、かつ感光材料に圧力、特に擦り傷を付けられた時のカブリの発生が少なく、そのためハンドリングに優れる。また、この特性を保持して、高照度短時間露光による写真画像形成システム及び超迅速処理システムを実現することができる。